N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 9254

THÈSE
DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

M. Jack COUSSEAU

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des amines tertiaires : formation et structure d'hydrogénodichlorures d'ammonium de type $\left[\rangle N - H\right]^{\oplus}$, HCl_2^-, contribution de l'ion HCl_2^- à l'addition de HCl à la triple liaison acétylénique $-C \equiv C-$.

Soutenue le 18 décembre 1973 devant la commission d'examen

MM. H. NORMANT Président

P. MAITTE
G.J. MARTIN Examinateurs
L. GOUIN

J.A.S. SMITH Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 9254

THÈSE
DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

M. Jack COUSSEAU

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des amines tertiaires : formation et structure d'hydrogénodichlorures d'ammonium de type $\left[\rangle N - H\right]^{\oplus}$, HCl_2^-, contribution de l'ion HCl_2^- àl'addition de HCl à la triple lia son acétylénique $-C \equiv C-$.

Soutenue le 18 décembre 1973

devant la commission d'examen

MM. H. NORMANT Président

P. MAITTE
G.J. MARTIN Examinateurs
L. GOUIN

J.A.S. SMITH Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A

T H E R E S E,

A N N E, J E A N, C L A I R E

A MES PARENTS,

A toute ma famille

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549227_0038

A Monsieur le Professeur Lucien G O U I N ,

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Recherches Scientifiques et Techniques d'Angers. Que Monsieur le Professeur L. GOUIN, qui a dirigé ce travail avec une grande sollicitude et un enthousiasme toujours renouvelé, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour les précieux conseils et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse à Monsieur le Professeur Henri NORMANT, Membre de l'Institut, mes très vifs et très respectueux remerciements de me faire l'honneur de présider ce Jury, et je le prie de croire à ma sincère et déférente reconnaissance.

Je veux aussi remercier tout spécialement Monsieur le Professeur P. MAITTE de la faveur qu'il m'accorde en participant à ce Jury.

Je n'oublierai pas l'aide efficace dont m'a fait profiter Monsieur le Professeur G.J. MARTIN en réalisant les expériences de découplage de spin; qu'il veuille bien accepter mes très chaleureux remerciements pour sa participation à ce Jury.

C'est d'une profonde dette de reconnaissance que je veux m'acquitter auprès de Monsieur le Professeur J.A.S. SMITH. Pourrai-je lui dire combien l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire, l'intérêt qu'il a manifesté envers mon travail et l'importante contribution qu'il a apporté dans sa réalisation m'ont puissamment aidé à présenter aujourd'hui ces résultats. Je ne saurai trop le remercier d'avoir bien voulu être présent dans ce Jury.

Que tous les membres, chercheurs et non chercheurs, de notre équipe soient également remerciés pour le soutien et la collaboration qu'ils m'ont toujours apporté en toutes circonstances.

Je veux enfin dire combien me fut précieuse l'aide que m'ont fourni tous ceux qui de près ou de loin ont participé à ce travail, notamment les chercheurs de l'Ecole Supérieure d'Agriculture, ainsi que l'Equipe de Recherches du CNRS n° 14.

S O M M A I R E

INTRODUCTION p. 1

PREMIERE PARTIE

FORMATION ET STRUCTURE DES COMPOSES "1 Amine, 2 HCl" p. 5

Chapitre 1 : Structure de $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl p. 10

1 - Etude en résonance quadripolaire nucléaire p. 10

11 - Introduction à la méthode p. 10

12 - Etude de $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl p. 11

2 - Etude en résonance magnétique nucléaire p. 15

Chapitre 2 : Structure des composés "1 Amine, 2 HCl" issus d'amines tertiaires acétyléniques p. 24

1 - Etude en spectroscopie infra-rouge p. 24

2 - Etude en résonance magnétique nucléaire p. 28

Conclusion p. 35

DEUXIEME PARTIE

ADDITION DE HCl A LA TRIPLE LIAISON - C ≡ C - DES AMINES $R_2N - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$ p. 36

Préparation des amines acétyléniques $R_2N - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$ p. 38

Chapitre 1 : Chauffage des composés $R_2N^+H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$ à l'état pur p. 47

1 - Chauffage à 110-120°C p. 47

11 - Mode opératoire p. 47

12 - Identification des produits formés p. 48

121 - Cas des propargylamines tertiaires p. 48

122 - Ces des N,N-diméthylamino-1 alcynes p. 53

2 - Chauffage au-dessous de 110°C p. 67

3 - Méthodes annexes p. 69

Chapitre 2 : Chauffage des composés $R_2N^+H-(CH_2)_n- C \equiv C - R', HCl_2^-$ en solution p. 71

Chapitre 3 : Méthode Babayan-Kharasch p. 77

Conclusion p. 80

TROISIEME PARTIE

ADDITION DE HCl A DIVERS COMPOSES ACETYLENIQUES A L'AIDE DE L'ANION HCl_2^- p. 82

1 - Stabilité de $\left[(C_2H_5)_3N\,H\right]^+ HCl_2^-$ p. 85

11 - En l'absence de solvant p. 85

12 - En milieu dilué p. 85

2 - Réaction entre $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ et divers substrats acétyléniques p. 89

21 - Mode opératoire général p. 89

22 - Résultats

221 - A partir de l'acétylène dicarboxylate de méthyle p. 90

222 - A partir du phénylacétylène p. 92

223 - A partir du phényl-1 propyne-1 p. 93

224 - A partir du chlorure de propargyle p. 94

3 - Conclusion p. 96

CONCLUSIONS GENERALES p. 99

BIBLIOGRAPHIE p. 103

ANNEXE I : Numérotation des produits p. 111

ANNEXE II : Spectres et analyses p. 112

INTRODUCTION

INTRODUCTION

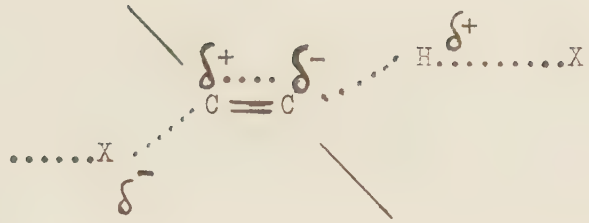
Depuis une quinzaine d'années principalement, les réactions d'addition ionique des hydracides halogénés HX aux triples liaisons acétyléniques $-C \equiv C-$ ont suscité de nombreux travaux. Malgré l'abondance de la documentation ainsi réunie, il est encore difficile, comme le souligne une récente mise au point (1), de bien rationaliser l'ensemble des phénomènes observés. On peut actuellement retenir les éléments suivants :

1 - l'addition est nucléophile si la triple liaison carbone-carbone est activée par conjugaison avec des groupements électro-attracteurs tels que $\diagdown C = O$, - COOH, - COOR, l'étape déterminante étant l'addition de l'anion X^- suivie d'une rapide protonation. C'est sur ce type d'addition que l'on est le mieux documenté, grâce notamment aux travaux de E.A. SHILOV (2), G.F. DVORKO et coll. (3, 4, 5, 6, 7), et K. BOWDEN et M.J. PRICE (8) sur les acides acétylène mono- et di-carboxyliques et leurs dérivés, qui confirment les résultats anciens obtenus par R. FRIEDRICH (9) et A. MICHAEL (10, 11, 12) dans ce domaine. On reconnaît en général un processus prépondérant mais non univoque de trans-addition.

2 - l'addition est électrophile dans tous les autres cas, sans que l'on puisse en tirer des règles générales quant à la configuration des produits éthyléniques formés et à leurs proportions relatives.

Certaines de ces réactions s'expliquent bien par la formation d'une cation vinylique intermédiaire $\diagdown C = \overset{\oplus}{C} -$: citons l'addition non stéréospécifique de HCl au phényl-1 propyne en milieu acétique (13), l'obtention des dérivés cyclobutaniques et par action de HBr sur le propyne ou l'allène (14), et la formation exclusive de chloro-1 diméthyl-3,3 phényl-1 butène (E) par cis-addition de HCl au t-butylphénylacétylène (15).

D'autres réactions, généralement stéréospécifiques trans, s'expliquent mieux par la formation d'un état de transition intermédiaire après l'attaque électrophile :



sans que l'on puisse définir avec certitude la nature du complexe formé par l'attaque électrophile, et si globalement il s'agit d'un mécanisme par étapes ou d'un mécanisme concerté, la présence d'un chlorure activant la réaction. Ainsi peut-on rendre compte de l'addition de HCl à l'hexyne-3 catalysée par le chlorure de tétraméthylammonium en milieu acétique (16), ou des additions de HCl au chloro-1 propyne-2 (17) et au dichloro-1,4 butyne-2 (18) catalysées par le chlorure mercurique en milieu acétique principalement ; signalons encore dans ce domaine les travaux de R. GELIN et D. PIGASSE (19) concernant le rôle des effets inductifs des substituants de la triple liaison - C ≡ C - dans l'orientation de l'addition de HCl catalysée par $HgCl_2$ en milieu acétique.

Mais il ressort de ce court rappel bibliographique que si l'on excepte le cas particulier des ynamines étudié par H.G. VIEHE (20), aucune étude importante n'a été faite sur l'addition des hydracides halogénés HX à des amines acétyléniques. On peut seulement citer une publication de A.T. BABAYAN et coll. (21) relative à l'addition de HCl à 140-160° sur les chlorhydrates de diméthylamino-1 butyne-2 et de diméthylamino-1 butyne-3 ; le mécanisme ni la stéréochimie de cette réaction n'ont fait l'objet dune étude approfondie. Ces derniers travaux sont d'ailleurs à rapprocher de ceux effectués par M.S. KHARASCH et C.F. FUCHS dans les mêmes conditions sur des chlorhydrates de N,N-dialkyl allylamine et sur des chlorures de trialkyl allylammonium (22).

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique de l'addition de l'acide chlorhydrique à la triple liaison - C ≡ C - des amines acétyléniques de formule générale $R_2N\ (CH_2)_n-C \equiv C-R'$ avec principalement n = 1, et aussi n = 2 et n = 3. La méthode adoptée - action de HCl gazeux sur l'amine ou sur son chlorhydrate - nous a permis de mettre en évidence deux stades :

- après formation du chlorhydrate, il est possible de fixer un deuxième équivalent d'hydracide, ce qui conduit à un composé liquide répondant à la

stoechiométrie " 1 Amine, 2 HCl ".

- le chauffage de ce composé "1 Amine, 2 HCl" entraîne l'addition de HCl sur la triple liaison carbone-carbone et conduit à des produits d'addition éthyléniques.

La formation de ces composés "1 Amine, 2 HCl" intermédiaires entre l'amine acétylénique de départ et les produits d'addition nous a incité à mieux définir leur structure : aucune étude détaillée de ce type de composés, déjà signalés par M.S. KHARASCH (22) par exemple, n'est mentionnée dans la littérature ; de plus, il était intéressant de préciser la nature et le rôle de cet intermédiaire dans le processus d'addition de HCl à la triple liaison - C ≡ C - des amines acétyléniques étudiées. Cette recherche sur la formation et la structure des composés "1 Amine, 2 HCl" constitue la première partie de ce travail, et nous permet d'identifier ces composés comme étant des hydrogénodichlorures d'ammonium $BH^+ HCl_2^-$, B représentant l'amine tertiaire initiale.

La deuxième partie concerne la réaction d'addition de HCl à la triple liaison - C ≡ C - des amines acétyléniques $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$ Dans ce domaine, nous cherchons principalement à préciser les conditions dans lesquelles cette réaction d'addition est réalisable à partir des hydrogénodichlorures correspondants $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- , ainsi que l'influence de divers facteurs (température, nature du milieu réactionnel, rôle des substituants R et R' , éloignement relatif de la triple liaison - C ≡ C - et de la fonction amine) sur la structure et les proportions respectives des produits formés.

Dans une troisième partie, il nous est apparu intéressant de rechercher une extension à cette réaction, en réalisant des additions d'acide chlorhydrique sur des systèmes insaturés par l'intermédiaire de l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- fourni par l'hydrogénodichlorure de triéthylammonium $\left[(C_2H_5)_3N\,H\right]^+, HCl_2^-$.

PREMIERE PARTIE

FORMATION ET STRUCTURE DES COMPOSES

"1 Amine , 2 HCl"

Dès 1904, D. MC INTOSH et B. STEEL (23) signalent la formation de sels complexes à partir de sels d'ammonium quaternaire qui fixent plus d'un équivalent d'hydracide halogéné HX. Plus tard, F. KAUFLER et E. KUNZ (24) isolent les composés $\left((C_2H_5)_4N^+Cl^-\right)$, 2 HCl liquide et $\left((CH_3)_4N^+,Cl^-\right)$HCl solide, par passage de HCl gazeux à 0° C sur les chlorures d'ammonium quaternaire correspondants.

Cette complexation entre l'acide chlorhydrique et des chlorures fut encore observée par H.F. HERBRANDSON et coll. (25) qui en attribuèrent la cause à la formation de l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^-. Cette hypothèse a été confirmée en 1958 par T.C. WADDINGTON : cet auteur, par étude du spectre infra-rouge du composé $\left((CH_3)_4N^+,Cl^-\right)$HCl , put établir les premières corrélations spectre-structure relatives à l'anion HCl_2^- , et préciser la formule de ce composé : $\left[(CH_3)_4N\right]^+.\ HCl_2^-$ (26)

A compter de cette époque, un certain nombre de sels complexes comportent les anions symétriques HCl_2^-, HBr_2^-(27,28), HI_2^-(29) et les anions mixtes $HBrCl^-$ et $HICl^-$ (30) ont été isolés et étudiés. Ils proviennent le plus souvent d'halogénures d'ammonium quaternaires $\left[R_4N\right]^+X^-$ traités par un hydracide HX ou HX' à l'état liquide aux environs de -100° C ; les produits formés $\left[R_4N\right]^+\ HX_2^-$ ou $\left[R_4N\right]^+\ HXX'^-$, solides dans leur majorité, sont isolés du milieu réactionnel par filtration à température ambiante sous vide partiel pour éliminer l'excès d'hydracide.

L'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- a suscité les études les plus nombreuses. Dans un travail approfondi en spectroscopies infra-rouge et Raman sur des composés $\left[R_4N\right]^+\ HCl_2^-$ (R = Méthyle, Ethyle, n-Propyle et n-Butyle), J.C. EVANS et G.-Y. S. LO (31) envisagent deux structures possibles pour cet anion HCl_2^- selon la nature du cation auquel il est associé : soit une structure dissymétrique (Type I) Cl - H.....Cl , soit une structure symétrique (Type II) Cl - - - H - - - Cl ; dans les deux cas, l'anion est linéaire mais la liaison hydrogène est plus forte si la structure est du Type II.

Ces hypothèses ont été reprises et confirmées par des études récentes.

Les techniques mises en oeuvre sont la spectroscopie Raman (32), la diffraction neutronique (33), la spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) de ^{35}Cl (34, 35, 36). Cette dernière technique apparaît comme l'une des plus propices, puisqu'à chaque structure de l'anion HCl_2^- correspond une zone de fréquences d'absorption bien définie : soit la région 11-13 MHz pour la structure symétrique de Type II, soit la région 21-23 MHz pour la structure dissymétrique de Type I. Enfin, l'on peut signaler les travaux en RMN du proton effectués sur ce sujet par J.S. MARTIN et F.Y FUJIWARA (37) et par D.G. TUCK (38).

Les travaux mentionnés ci-dessus concernent généralement des sels d'ammonium quaternaire $\left[R_4N\right]^+ H X_2^-$ ou $\left[R_4N\right]^+ HXX'^-$, ou encore les sels de caesium $Cs^+.HCl_2^-$ et $CsCl,1/_3(H_3O^+,HCl_2^-)$. Ce type d'anions HX_2^- a également été identifié dans un composé issu de la triphénylphosphine : $\left[(C_6H_5)_3PH\right]^+ HCl_2^-$ (39), ainsi que dans des sels complexes de métaux de transition tels que $\left[(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_2\right]^+ HX_2^-$ où M = Mo, W, Re et X = Cl ou Br (40). Il n'est que rarement fait mention de composés comparables obtenus à partir d'amines (22, 41), et dans ce cas aucune étude détaillée sur leur structure n'a, à notre connaissance, été publiée à ce jour.

Les premières observations que nous avons faites à partir de N,N-dialkyl propargylamines $R_2N\text{-}CH_2\text{-}C \equiv CH$ conduisant à la formation de composés liquides que l'on peut formuler "1 Amine, 2 HCl", ont pu être étendues à d'autres amines tertiaires α- , β- et γ- acétyléniques.

Compte tenu des sources bibliographiques citées plus haut, nous pouvions penser qu'il s'agissait de composés ioniques comportant l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- . Au cours des travaux entrepris pour vérifier cette hypothèse, notamment par spectroscopies d'absorption infra-rouge, de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) et de résonance magnétique nucléaire (RMN), nous avons été amenés à préparer des composés issus d'amines tertiaires saturées "R_3N, 2 HCl" et à comparer les résultats obtenus dans ce cas avec ceux obtenus en série acétylénique.

Une part importante des conclusions auxquelles nous sommes parvenus est ainsi dûe au dérivé de la triéthylamine $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl , et ce sont les résultats obtenus en RQN de ^{35}Cl et en RMN du proton à partir de ce dernier produit qui nous ont servi de base dans l'élucidation de la structure des dérivés

analogues issus d'amines acétyléniques "1 Amine, 2 HCl"

Aussi diviserons-nous cette première partie en deux chapitres : l'un consacré au dérivé de la triéthylamine $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl , l'autre traitant des dérivés analogues venant d'amines tertiaires acétyléniques $R_2N.(CH_2)_nC \equiv C-R'$, 2 HCl.

Auparavant nous indiquons brièvement la méthode générale suivie pour isoler ces produits.

FORMATION DES COMPOSES "1 Amine, 2 HCl"

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec directement sur l'amine considérée contenue dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un tube de garde à $CaCl_2$ et d'un tube d'arrivée de gaz. La formation du chlorhydrate est fortement exothermique, et on veille à ce que la température ne dépasse pas 60° dans le cas des amines acétyléniques pour éviter une addition de HCl sur la triple liaison - C ≡ C -. Dès que l'amine est entièrement transformée en son chlorhydrate, on voit se former sous l'action d'un excès de HCl un liquide qui peu à peu se substitue au chlorhydrate solide. Cette deuxième phase de la réaction s'accompagne d'un faible effet thermique qui permet en général de stabiliser la température aux environs de 30° C. La quantité de HCl absorbée est contrôlée de temps en temps par pesée, et le courant gazeux est arrêté dès que deux équivalents sont fixés dans le milieu. Le débit de HCl est réglé pour que deux équivalents se fixent en 1 h. 1/2 environ sur $M/_5$ d'amine.

Souvent, il reste alors un peu de chlorhydrate qui disparaît ensuite peu à peu sous l'effet de l'agitation. Cela est un peu plus difficile dans le cas de la triéthylamine ; il est alors nécessaire de fixer un léger excès de HCl pour que tout le chlorhydrate se transforme en liquide ; l'excès de HCl est ensuite chassé par un léger chauffage aux environs de 30°.

La formation du complexe "1 Amine, 2 HCl" est plus facile à contrôler, et plus rapide, si l'on fait agir HCl sur le chlorhydrate correspondant préalablement isolé.

Nota A partir de la N,N-diéthyl propargylamine, il faut noter l'impossibilité de dépasser le stade du chlorhydrate, qui ne fixe pas HCl dans ces condi-

tions. C'est la seule exception rencontrée parmi toutes les amines étudiées dans ce travail, sans que l'on puisse fournir d'explication à ce phénomène.

Stabilité des complexes

Les complexes liquides ainsi formés sont généralement peu visqueux, de couleur légèrement ambrée. Ils fument à l'air en dégageant de l'acide chlorhydrique. Leur tension de vapeur est toutefois faible, et ils se conservent aisément plusieurs mois dans un flacon à bouchon vissé.

Chapitre 1

STRUCTURE DE $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl

L'identification de l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- dans le composé $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl 1 b*, ainsi que sa structure, ont été recherchées à l'aide des techniques suivantes : spectroscopies de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) de ^{35}Cl et de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{1}H.

Les études RQN ont été réalisées par le Professeur J.A.S. SMITH, Queen Elizabeth College à Londres, et les résultats obtenus en RQN et RMN ont fait l'objet d'une publication (42) que nous reprenons principalement dans ce qui suit.

1 - Etude en Résonance Quadripolaire Nucléaire

1.1 - Introduction à la méthode

Introduite en 1950, la spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire est une technique particulièrement utile dans la recherche des distributions d'électrons dans les liaisons.

Un élément peut fournir des transitions en RQN à la double condition de posséder un noyau dont la distribution de charge n'est pas sphérique, c'est-à-dire dont le nombre quantique de spin nucléaire I est supérieur ou égal à l'unité (ainsi ^{35}Cl pour lequel $I = 3/2$ et ^{14}N pour lequel $I = 1$), et d'être placé dans un environnement électronique non symétrique. Ainsi, il existe $(2I + 1)$

---

* Dans tout cet exposé, les numéros caractérisant les amines sont suivis de la lettre a pour désigner les chlorhydrates et de la lettre b pour désigner les complexes (ou hydrogénodichlorures) correspondants.
Voir en annexe I la numérotation générale adoptée.

orientations pour ce noyau vis-à-vis du nuage électronique environnant, et les transitions entre ces états peuvent être induits par une radiation électromagnétique se situant dans la gamme 1-1000 MHz.

Les différences d'énergie entre ces états sont fonction du moment électrique quadripolaire et de l'asymétrie de la distribution électronique environnante. Les fréquences de transition observées pour un noyau donné sont donc une mesure de l'asymétrie électronique autour de ce noyau, pour laquelle seuls les électrons p apportent ici une contribution.

En outre, ces fréquences sont en général suffisamment différentes selon l'environnement atomique du noyau quadripolaire pour permettre une analyse structurale, particulièrement utile dans le cas de composés polychlorés ou polyazotés par exemple.

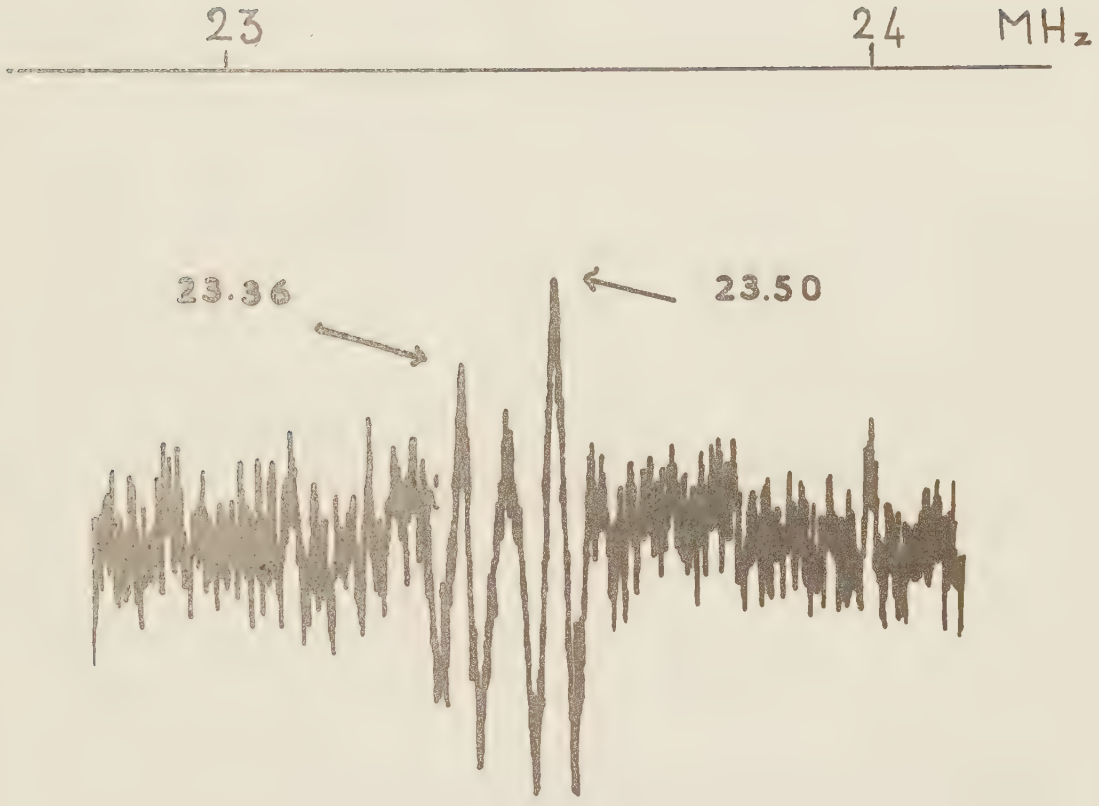
Une importante mise au point a récemment été publiée par J.A.S. SMITH (43), qui traite des principes théoriques généraux, de la technologie des appareils et des applications chimiques.

Si l'on compare la RQN à la RMN, on doit noter que la perturbation nécessaire en RMN apportée par un champ magnétique homogène intense Ho est remplacée en RQN par l'influence de l'environnement électronique entourant le noyau quadripolaire, cette influence devant se traduire par l'existence d'un gradient de champ électrique stable en l'absence de toute perturbation extérieure pour qu'une transition RQN soit possible. Pour cette raison, les mesures de RQN doivent être effectuées sur des solides cristallins, en général à basse température.

1.2 - Etude de $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl 1 b

Parce qu'il est liquide à température ambiante, ce composé 1 b a été solidifié par refroidissement dans la carboglace à 195° K puis dans l'azote liquide à 77° K, et l'étude RQN a été réalisée dans ces conditions, avec un appareil Decca Radar.

A ces deux températures, des signaux sont observés aux environs de 23 MHz (voir spectre page suivante). Pour obtenir ces signaux, un refroidissement lent dans la carboglace est d'abord nécessaire ; un refroidissement brutal



Spectre RQN de ^{35}Cl de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ à 77°K

dans l'azote liquide ne conduit à aucun résultat.

TABLEAU I

Fréquences RQN ^{35}Cl de $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl 1 b	
ν_Q (MHz)	Température (° K)
$23,35_1$ $23,49_2$	77
22,805	195

Nota :

a) les deux signaux constituant le doublet observé à 77 ° K sont de même intensité

b) les fréquences ν_Q sont estimées à ± 0,01 MHz

Ces résultats permettent de proposer pour le composé 1 b la formule $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$, la fréquence à laquelle apparaissent les signaux étant en effet assez voisine de celle - 20-21 MHz - attribuée à l'anion HCl_2^- dans sa structure dissymétrique (type I) (34,35, 36, 44). En effet, si la fréquence observée se situe environ à mi-chemin entre celles attribuées à HCl à 77° K : 26,48 MHz (45) et à l'anion HCl_2^-, de structure dissymétrique, venant de $\left[Me_4N\right]^+ HCl_2^-$ à cette même température : 20,26 MHz, on ne peut envisager qu'il y ait dans $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl deux molécules de HCl liées l'une à l'autre. D'une part, ce composé $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl 1 b s'obtient à partir du chlorhydrate $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$ 1 a dont la structure ionique est prouvée (46). D'autre part, dans l'hypothèse où la formule de 1 b serait $(C_2H_5)_3N.....H-Cl.....H-Cl$ sans apparition de forme ionique, les deux molécules de HCl se trouveraient dans

des environnements suffisamment différents pour donner lieu à deux fréquences ν_Q ^{35}Cl plus éloignées l'une de l'autre que ne le fait voir le doublet détecté à 77° K près de 23 MHz, même si, sous l'effet de la liaison hydrogène $(C_2H_5)_3N.....H-Cl$, le déplacement de fréquence ν_Q ^{35}Cl vis-à-vis de celle fournie par H-Cl pur doit être important et dans le sens observé.

Les données RQN sont donc plus compatibles avec la structure $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$, dans laquelle l'anion hydrogénodichlorure est de type dissymétrique (ou type I) : $Cl-H.....Cl^-$, les signaux observés provenant du chlore lié par covalence.

On peut expliquer la valeur plus élevée de la fréquence observée ici vis-à-vis de celle qu'on trouve dans $\left[(CH_3)_4N\right]^+ HCl_2^-$, où l'anion HCl_2^- possède également la structure dissymétrique, par l'existence d'une liaison hydrogène supplémentaire entre le cation $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+$ et l'anion HCl_2^- . On sait par ailleurs que des ions Cl^- sont soumis à deux liaisons hydrogène dans le chlorure de diméthylammonium $\left[(CH_3)_2NH_2\right]^+ Cl^-$ (47) ; de plus, une forte liaison hydrogène cation-anion est proposée dans $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HF_2^-$ à la suite d'études d'infra-rouge de ce composé à l'état solide et en solution dans CCl_4 effectuée par A.A. LIPOVSKII (48), qui observe encore que cette liaison hydrogène cation-anion entraîne une perte de symétrie pour les anions polyatomiques A^- dans la série de composés $\left[R_3NH\right]^+ A^-$ (49), (R étant un groupement alkyle).

Aussi, nous proposons pour 1 b une structure du type :

$$(C_2H_5)_3N - \overset{+}{H}.....\bar{Cl}.....H - Cl$$

sans doute préférable à cette autre possible :

$$(C_2H_5)_3N - \overset{+}{H}.....Cl - H.....\bar{Cl}$$

Dans ce dernier cas, la fréquence ν_Q ^{35}Cl de la molécule HCl devrait être abaissée plus qu'augmentée par rapport à ce qu'on trouve pour $\left[(CH_3)_4N\right]^+ HCl_2^-$; en outre, il est plus raisonnable d'envisager une liaison hy-

drogène entre le cation et le chlore le plus ionique.

Enfin, on peut vraisemblablement attribuer le doublet détecté à 77° K à la présence de deux ions HCl_2^- non équivalents et contenus dans la maille unitaire du réseau cristallin de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ à cette température. Le seul signal observé à 195° K peut sans doute s'expliquer par un changement de phase cristalline entre ces deux températures.

2- Etude en Résonance Magnétique Nucléaire

A la suite des travaux déjà réalisés en spectroscopies infrarouge (31) et de RMN (37, 38) sur les sels d'ammonium quaternaire $\left[R_4N\right]^+ HCl_2^-$, on note que les solvants les plus utilisés sont : le chlorure de méthylène, le tétrachloroéthane, l'acétonitrile, le nitrométhane, le nitrobenzène.

Pour notre part, nous avons constaté que l'hydrogénodichlorure $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ 1 b était en outre très soluble dans le chloroforme, deutérié ou non. Pour cette raison, c'est principalement dans ce solvant que nous avons préparé nos échantillons pour l'enregistrement des spectres RMN et, accessoirement, nous avons utilisé aussi l'acétonitrile et le nitrobenzène ; le choix de ces trois solvants est lié à l'étude de l'addition de HCl à la triple liaison - C ≡ C - par l'intermédiaire de l'anion HCl_2^- (voir deuxième et troisième parties).

Les spectres RMN sont réalisés à 27° C, à une fréquence de 60 MHz (appareil Varian T 60). Les échantillons sont préparés selon plusieurs méthodes :

a) à partir du composé liquide 1 b que l'on dilue selon les cas dans $CDCl_3$, CH_3CN , ou $C_6H_5NO_2$.

b) à partir d'une solution en milieu chloroforme du chlorhydrate $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$ 1 a , dans laquelle de l'acide chlorhydrique gazeux est ensuite fixé peu à peu jusqu'à dépasser la stoechiométrie $(C_2H_5)_3N$, 2 HCl

c) à partir du produit 1 b saturé de HCl gazeux par fixation d'un excès d'hydracide, puis dissous dans le chloroforme. A la solution obtenue, on ajoute ensuite des quantités croissantes de chlorhydrate $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$ 1 a

d) à partir d'une solution fraîche de gaz chlorhydrique dans l'acétonitrile (seul solvant permettant d'atteindre de fortes concentrations en HCl, fixées ici à environ 1 M/l), à laquelle est ajouté peu à peu le chlorhydrate 1 a . La solubilité maximum est atteinte quand on a introduit autant de chlorhydrate que de HCl déjà dissous (en fraction molaire), et de ce fait l'utilisation de l'acétonitrile se trouve limitée. Quelques solutions mixtes $CDCl_3$–CH_3CN provenant de ces diverses préparations ont été également étudiées.

Nous avons réalisé ces divers échantillons pour observer surtout, outre les effets propres aux solvants sur les déplacements chimiques des signaux attribuables aux sites NH^+ et HCl_2^- , dans quelle mesure ces mêmes déplacements sont sensibles à l'influence du rapport $\left[\text{chlorhydrate}\right] / \left[HCl\right]$.

Les spectres RMN obtenus présentent les caractères communs suivants (voir exemples pages suivantes):

1 – Le signal dû aux groupements CH_2 de CH_3–CH_2– se présente sous la forme d'un double quadruplet, comme dans le cas du chlorhydrate pur $(C_2H_5)_3NH^+ Cl^-$ 1 a . Le couplage spin-spin de ces groupements avec le site NH^+ est aisément identifiable, puisque ce signal est réduit en quadruplet :

– soit dans le spectre de $\left[(C_2H_5)_3ND\right]^+ Cl^-$ dissous dans $CDCl_3$ *

– soit dans les spectres de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$ 1 a et de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ 1 b , dissous dans $CDCl_3$, sous l'effet d'une double irradiation du site NH **

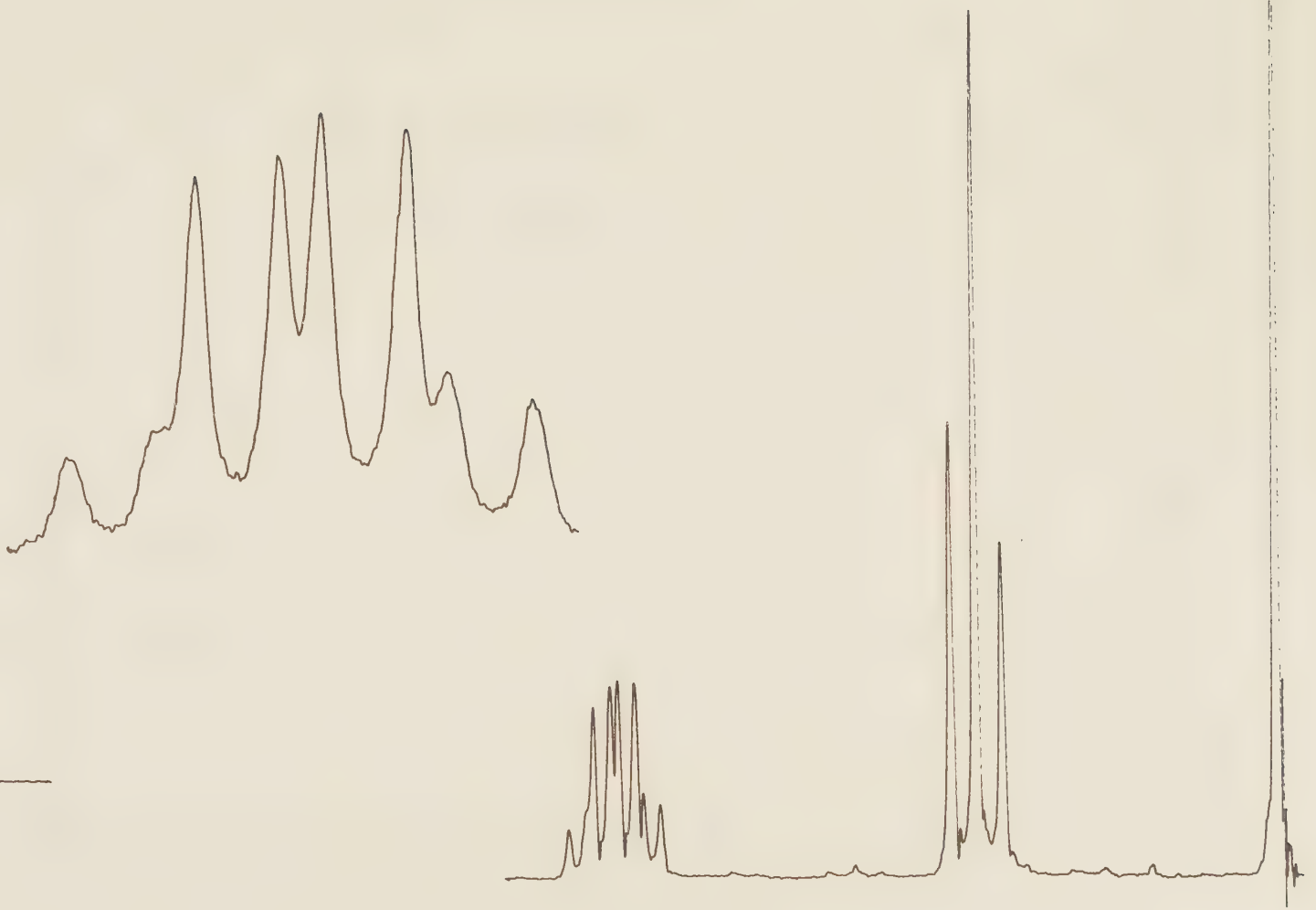
---

* L'échantillon de $\left[(C_2H_5)_3ND\right]^+ Cl^-$ nous a été aimablement fourni par le Professeur T.C. WADDINGTON, Université de Durham

** Ces expériences de découplages de spin ont été effectuées par le Professeur G.J. MARTIN, Université de Nantes.

$[(C_2H_5)_3NH]^+, Cl^-$

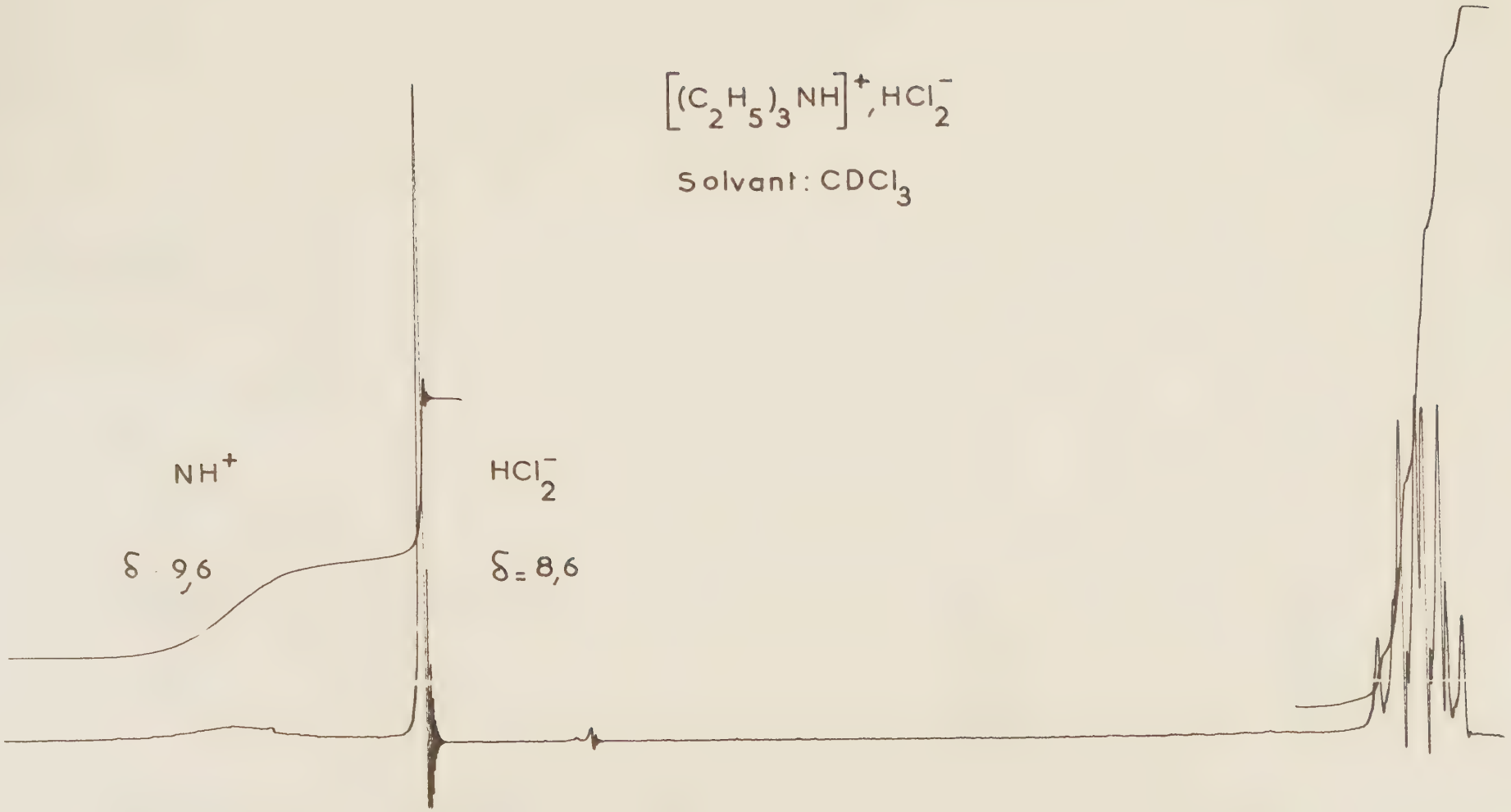
Solvant: $CDCl_3$

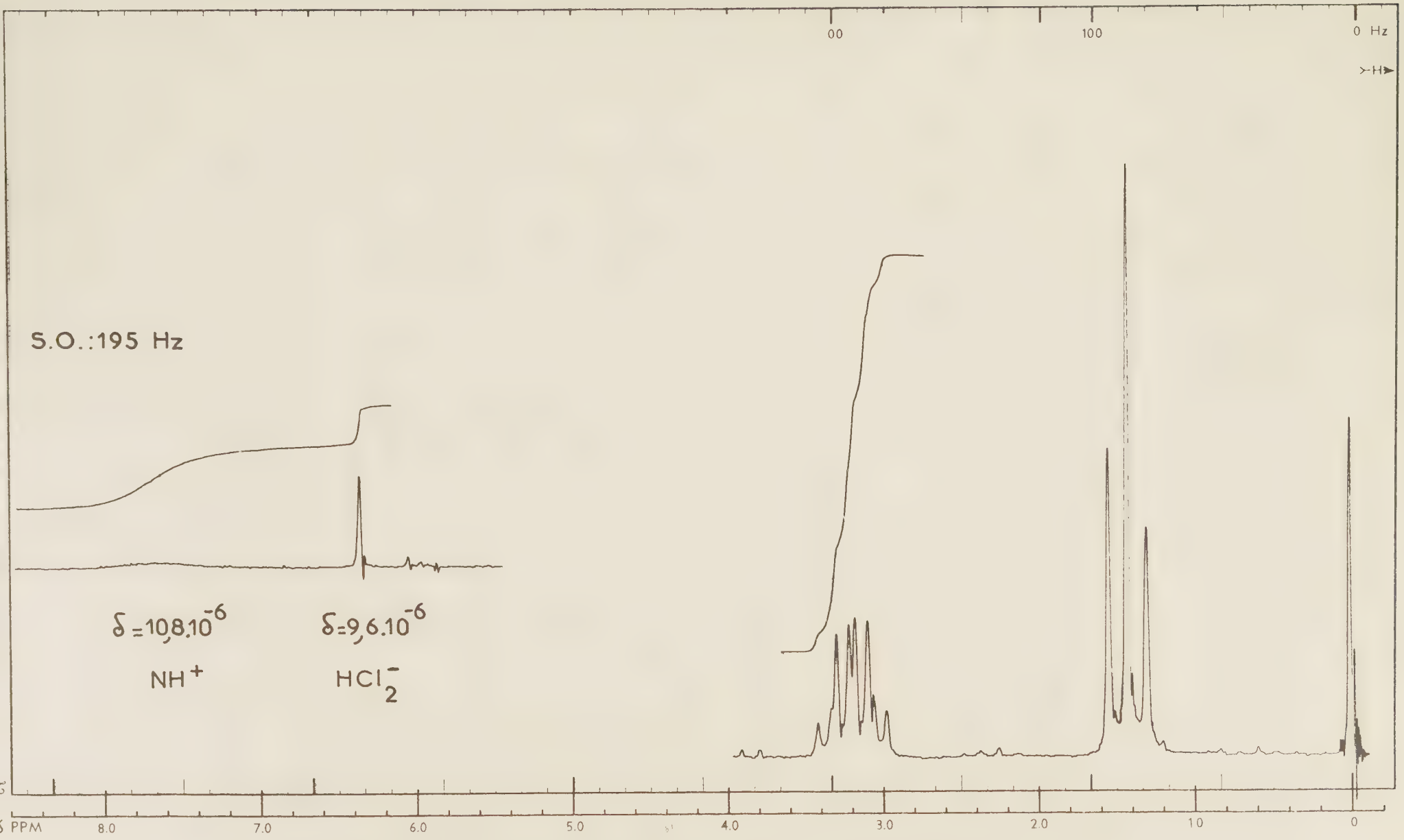


NH^+

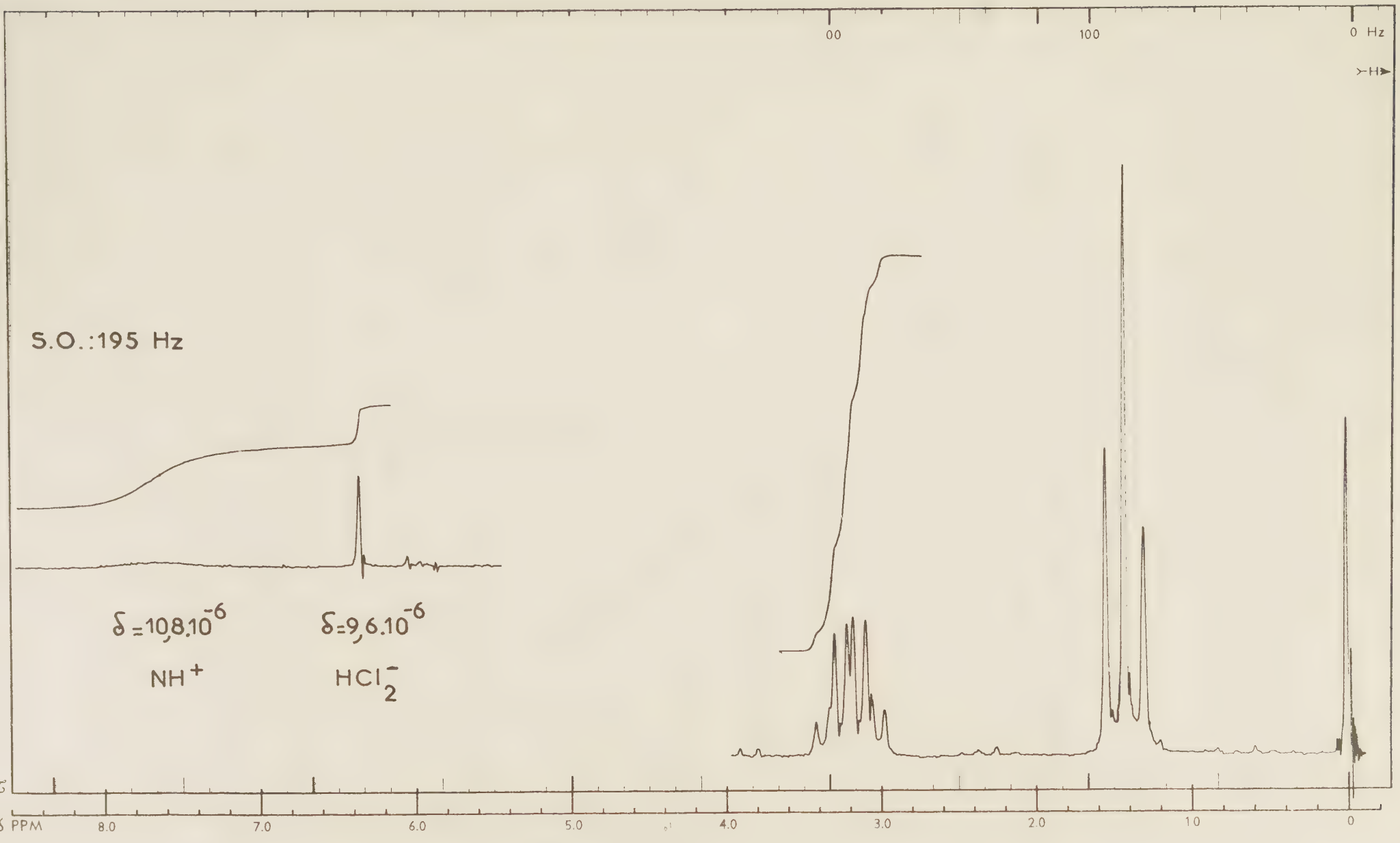
$\delta = 11,4$

S.O.: 250 Hz


$[(C_2H_5)_3NH]^+, HCl_2^-$
Solvant : $CDCl_3$
NH^+
δ 9,6
HCl_2^-
δ = 8,6



Spectre RMN de la solution $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+ Cl^-$ - HCl - Chloroforme (type b)
telle que [Chlorhydrate] / [HCl] # 2,2



Spectre RMN de la solution $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+ Cl^-$ - HCl - Chloroforme (type b)
telle que [Chlorhydrate] / [HCl] # 2,2

De ces divers tests, on peut déduire la constante de couplage $^3J_{H-C-N-H} = 5,2$ Hz ; cette valeur est en bon accord avec des résultats comparables rapportés par plusieurs auteurs (50, 51), notamment dans le cas d'amines tertiaires saturées dissoutes dans CF_3COOH .

2 - Deux signaux se manifestent dans la région des champs faibles :

- l'un, large, attribuable au site NH^+ compte-tenu des expériences de découplage de spin (ce signal n'est pas observé en milieu acétonitrile)

- l'autre, de type singulet, que l'on peut attribuer à l'anion HCl_2^- d'après les résultats RQN.

TABLEAU II

Paramètres RMN relatifs à $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$

Types de solutions	Solvant	$\delta_{HCl_2^-} \times 10^6$	$\delta_{NH^+} \times 10^6$
(a)	$CDCl_3$	8,6	9,6
	CH_3CN	9,55	-
	$C_6H_5NO_2$	9,9	10,0
(b) et (c)	$CDCl_3$	9,6	10,8
(d)	CH_3CN	10,4	-
(d)	$CH_3CN/CDCl_3$ (vol. égaux)	9,0	-

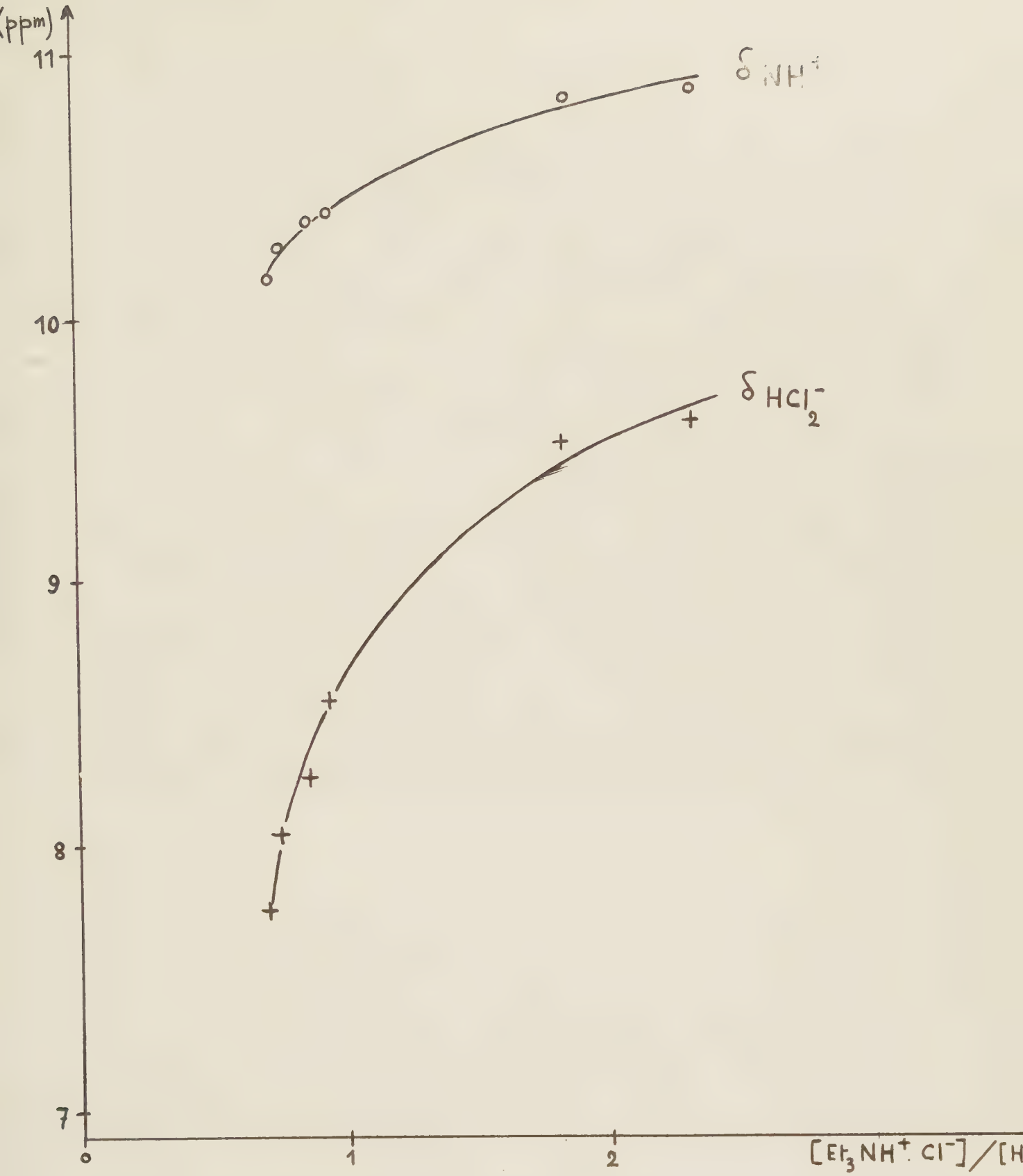
Dans le cas des solutions b), c) et d), les valeurs indiquées ici sont les valeurs limites lorsque $\left[\text{chlorhydrate}\right]/\left[HCl\right] \gg 1$

Dans les spectres issus des solutions a), les deux signaux sont de même intensité valant un proton chacun alors que dans ceux venant des solutions b), c) et d), ces deux signaux sont d'intensités différentes selon la valeur du rapport $\left[\text{chlorhydrate}\right]/\left[HCl\right]$ et se déplacent ensemble vers les champs faibles pour atteindre une limite lorsque ce rapport augmente (voir courbe).

En ce qui concerne le signal relatif à l'anion HCl_2^- , nous pouvons rapprocher les données précédentes d'autres résultats (37, 38), notamment ceux obtenus par J.S. MARTIN et F.Y. FUJIWARA (37) lors de l'étude RMN des sels $\left[(nC_4H_9)_4N\right]^+ HX_2^-$ (X = F, Cl, Br, I) dilués dans divers solvants. Ces auteurs trouvent un déplacement chimique limite $\delta_{HCl_2^-} = 13{,}9.10^{-6}$ pour des rapports $((nC_4H_9)_4N^+ Cl^-)/(HCl) \geqslant 1$ et estiment cette valeur stable à $0{,}3.10^{-6}$ près quels que soient le cation, le solvant, la concentration et la température entre -80 et +70° C. De façon générale, les ions HX_2^- dans ces hydrohalogénures de tétra-n-butylammonium se manifestent par un signal déblindé d'environ 14.10^{-6} vis-à-vis de celui de l'acide gazeux HX correspondant.

On peut d'autre part noter que, en milieu $CDCl_3$, le déplacement chimique relatif au site NH^+ vaut au plus $10{,}8.10^{-6}$ dans le cas de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ 1 b , alors que dans le cas de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$ 1 a ce déplacement chimique vaut $11{,}4.10^{-6}$.

Ces observations suggèrent que la structure de l'hydrogénodichlorure 1 a dissous dans le chloroforme est semblable à celle trouvée à l'état solide d'après les résultats RQN. On peut admettre que dans les solvants aprotiques de faible constante diélectrique, tels que $CHCl_3$ (ou $CDCl_3$), on trouve principalement ces composés 1 a et 1 b sous forme de paires d'ions cation-anion, stabilisées par liaison hydrogène entre le cation et l'anion. Cette interprétation rejoint d'ailleurs celle formulée par G. FRAENKEL et J.P. KIM (52) à la suite de leurs travaux en RMN sur des sels d'anilinium $\left[C_6H_5NH_3\right]^+ X^-$ (X = Cl, Br, I) en solution dans $CDCl_3$. Dans le cas de telles paires d'ions, le déplacement chimique du signal dû au site NH^+ est fortement dépendant de l'anion X^- , et il apparaît vraisemblable que sous l'effet de l'ion Cl^- soumis à deux liaisons hydrogène dans $(C_2H_5)_3NH^+ \cdots\cdots \overline{Cl} \cdots\cdots H\text{-}Cl$ ce signal se situe à champ plus fort dans l'hydrogénodichlorure 1 b que dans le chlorhydrate 1 a où la liaison hy-



Effet de l'addition de HCl dans une solution $Et_3NH^+Cl^-$ - Chloroforme sur les déplacements chimiques de HCl_2^- et NH^+.

drogène cation-anion est sans doute plus forte.

On peut également penser que l'anion HCl_2^- de l'hydrogénodichlorure 1 b à l'état dissous conserve la structure dissymétrique trouvée à l'état solide, la présence de liaison hydrogène entre cation et anion favorisant cette structure. Il existe d'ailleurs un écart important entre les déplacements chimiques $\delta_{HCl_2^-}$ de 1 b dissous dans $CDCl_3$ ($9,6.10^{-6}$) et de $\left[(n.C_4H_9)_4N\right]^+ HCl_2^-$ dissous dans le tétrachloroéthane ($13,9.10^{-6}$), et il a été signalé (31) que les solutions d'hydrogénodichlorure de tétraalkylammonium dans l'acétonitrile présentent en infra-rouge une bande bien définie à 805 cm^{-1} que l'on peut normalement attribuer à l'ion HCl_2^- de structure symétrique. D.G. TUCK (38) note $\delta_{HCl_2^-} = 12,5.10^{-6}$ dans le cas de $\left[(C_2H_5)_4N\right]^+ HCl_2^-$ en milieu acétonitrile, sans préciser s'il s'agit d'une valeur limite (et nous trouvons $\delta_{HCl_2^-} = 10,4.10^{-6}$ (lim.) pour le composé 1 b dissous dans ce solvant), alors que la structure symétrique de HCl_2^- dans $\left[(C_2H_5)_4N\right]^+ HCl_2^-$ à l'état solide est prouvée. Remarquons enfin que la différence entre les $\delta_{HCl_2^-}$ de ces deux hydrogénodichlorure d'ammonium quaternaire et ce que nous trouvons pour le composé 1 b : 13,9 et $12,5.10^{-6}$ d'une part vis-à-vis de $9,6.10^{-6}$ d'autre part, est bien supérieure à la variation de $0,3.10^{-6}$ admise par J.S. MARTIN et F.Y. FUJIWARA, et renforce donc notre hypothèse selon laquelle les hydrogénodichlorures de trialkylammonium du type $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ possèdent en solution un anion HCl_2^- de structure dissymétrique, stabilisée par liaison hydrogène entre le cation et l'anion.

CHAPITRE 2

STRUCTURE DES COMPOSES "1 Amine, 2 HCl"

ISSUS D'AMINES TERTIAIRES ACETYLENIQUES

Une grande variété d'amines tertiaires acétyléniques, de formule générale $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, conduit sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux à la formation de composés liquides qu'on peut formuler "1 Amine, 2 HCl"

Parmi ceux-ci, deux composés : $(CH_3)_2N.CH_2-C \equiv CH$, 2 HCl 2 b et $(n.C_3H_7)_2N-CH_2-C \equiv CH$, 2 HCl 4 b ont été étudiés en RQN de ^{35}Cl à 77° K. Aucun signal n'a pu être détecté dans les domaines de fréquences 10-13 et 18-27 MHz et l'étude RQN n'a pas été poursuivie ni étendue à d'autres composés acétyléniques analogues.

D'autres méthodes, spectroscopie infra-rouge et RMN du proton, nous ont permis de détecter l'anion HCl_2^- dans ces composés, et l'on peut penser que les composés 2 b et 4 b se présentent sous une forme solide amorphe à 77° K, inactive en RQN.

1 - Etude en spectroscopie infra-rouge

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Beckman IR 5A dans la région 5000-600 cm^{-1}, et proviennent uniquement des composés issus d'amines tertiaires propargyliques $R_2N.CH_2-C \equiv CH$, pour lesquels R = Méthyle, n-Propyle et n-Butyle . A titre d'exemple, nous reproduisons dans les pages suivantes les spectres :

a) du chlorhydrate $nBu_2\overset{+}{N}H-CH_2-C \equiv CH, Cl^-$ 5 a dissous dans $CHCl_3$

b) du composé $nBu_2NCH_2-C \equiv CH, 2\ HCl$ 5 b pur

c) du composé $nBu_2NCH_2-C \equiv CH, 2\ HCl$ 5 b dissous dans $CHCl_3$

La comparaison entre ces spectres fournit les éléments suivants :

- dans les trois cas, on note une bande large attribuable à la vibration d'élongation du groupement NH^+ , qui absorbe à $\nu_{NH^+} \simeq 2350\ cm^{-1}$ dans le spectre a) et à $\nu_{NH^+} \simeq 2500-2600\ cm^{-1}$ dans les spectres b) et c).

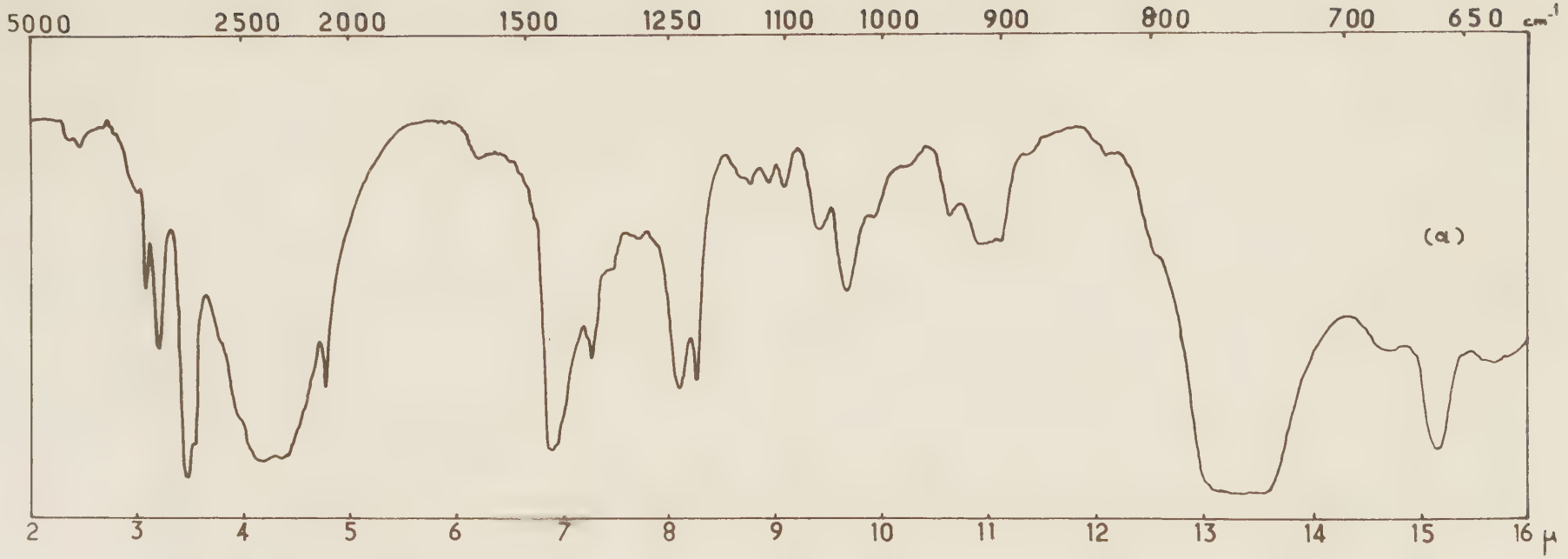
- deux zones de forte absorption se manifestent uniquement dans les spectres b) et c) : l'une très large dans la région 1550-1850 cm^{-1} dont le maximum se situe à environ 1620 cm^{-1} ; et l'autre large également à environ 1150 cm^{-1} .

Les bandes fortes qui apparaissent dans la région 1200-1250 cm^{-1} ainsi qu'en-deçà de 780 cm^{-1}, visibles seulement dans les spectres a) et c), sont dûes au chloroforme (53).

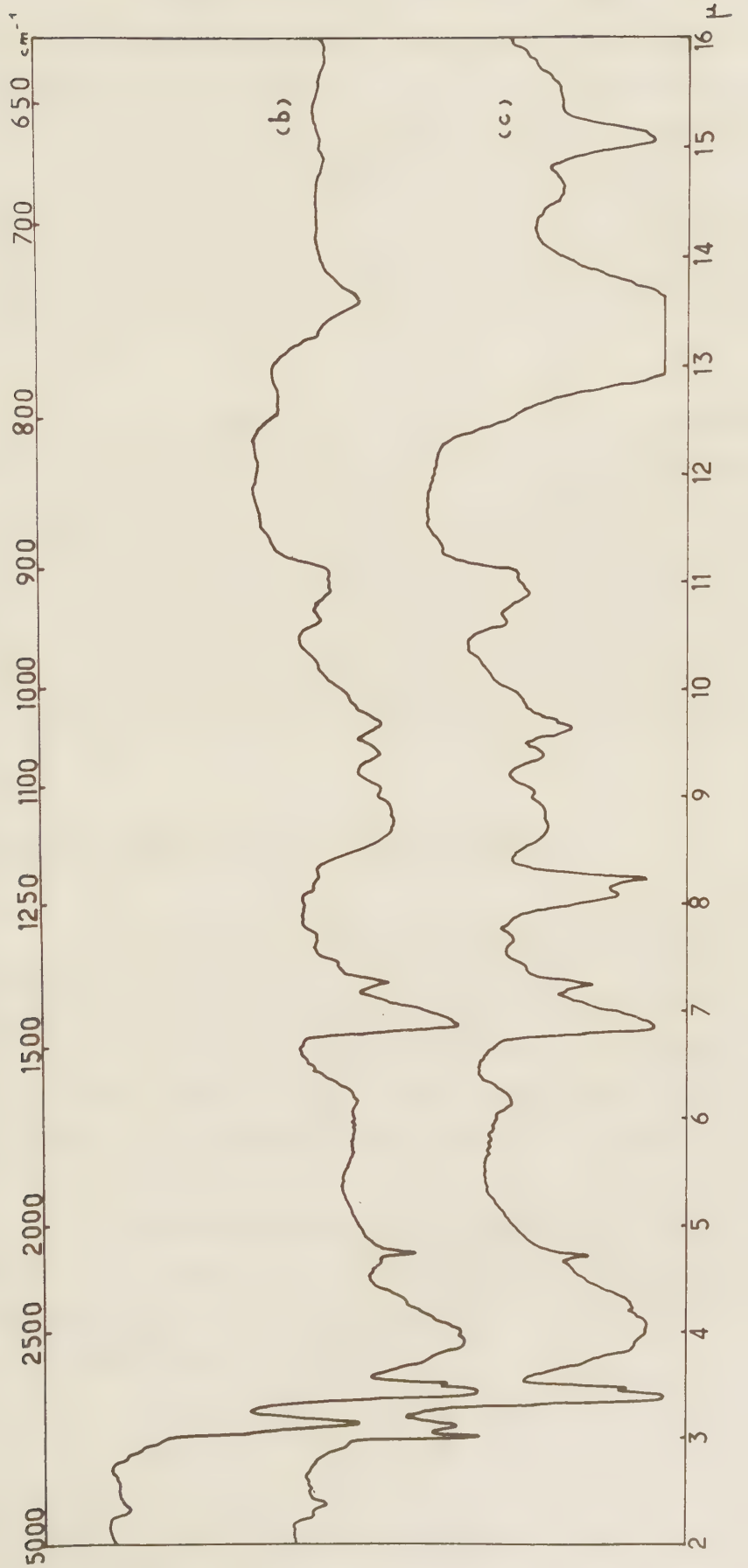
Les corrélations spectre-structure déduites de travaux antérieurs (26, 31) relatifs à l'anion HCl_2^- se divisent en deux groupes :

- groupe I (structure dissymétrique) : principalement deux bandes larges de forte intensité, l'une dans la région 1520-1670 cm^{-1} et l'autre proche de 1200 cm^{-1} , ainsi qu'une bande plus faible proche de 220 cm^{-1}

- groupe II (structure symétrique) : une large zone de forte absorption comportant essentiellement deux bandes, l'une à 700-800 cm^{-1} , l'autre à 1000-1050 cm^{-1}



Spectre IR a) : $nBu_2\overset{+}{N}H\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CH$, Cl^- dissous dans $CHCl_3$



Spectres IR de $nBu_2N-CH_2-C\equiv CH$, 2 HCl

b) produit pur ; c) produit dissous dans $CHCl_3$

Nos observations se rapprochent aisément des données relatives au groupe I si l'on excepte la bande proche de 220 cm^{-1} que notre appareil ne peut détecter, et nous conduisent à postuler l'existence d'un anion hydrogénodichlorure HCl_2^- de structure dissymétrique dans ces composés "1 Amine, 2 HCl" issus de N,N-dialkyl propargylamines. On constate en outre que le cation de type ammonium $\rangle NH^+$ est également présent, et qu'aucune bande due à HCl n'est repérable dans les spectres de ces composés. Si nous appelons "B" l'amine acétylénique initiale, nous pouvons ainsi proposer pour ces composés "1 Amine, 2 HCl" la formule BH^+, HCl_2^-

Il est à remarquer aussi que la mise en solution dans $CHCl_3$ des hydrogénodichlorures $BH^+ HCl_2^-$ ne provoque pas de différences notables dans leurs spectres IR par rapport aux spectres des produits purs, donc sans doute pas de différences de structure non plus, alors que les bandes attribuées à l'ion HCl_2^- provenant des sels d'ammonium quaternaire $\left[R_4N\right]^+ HCl_2^-$ sont différentes selon que ces sels sont dispersés dans le nujol ou dilués (solvants utilisés : acétonitrile, chlorure de méthylène) et laissent penser que l'ion HCl_2^- a alors tendance à prendre la structure symétrique s'il ne la possédait pas auparavant (31).

2 - Etude en Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons étudié (54) en RMN du proton l'ensemble des composés, tous liquides, $R_2N.(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, 2 HCl issus des diverses amines tertiaires acétyléniques dont nous voulions examiner la réactivité dans le cadre de l'addition de HCl à leur triple liaison $-C \equiv C-$. Les spectres ont été enregistrés à partir d'échantillons préparés ainsi : les composés $R_2N.(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, 2 HCl sont isolés selon la méthode décrite page 8 , puis mis en solution dans $CDCl_3$

Les spectres RMN obtenus présentent des caractéristiques tout à fait comparables à celles notées lors de l'étude de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ 1 b . Nous observons au-delà de 8.10^{-6} deux signaux d'égale intensité valant chacun un proton (voir exemple page suivante) :

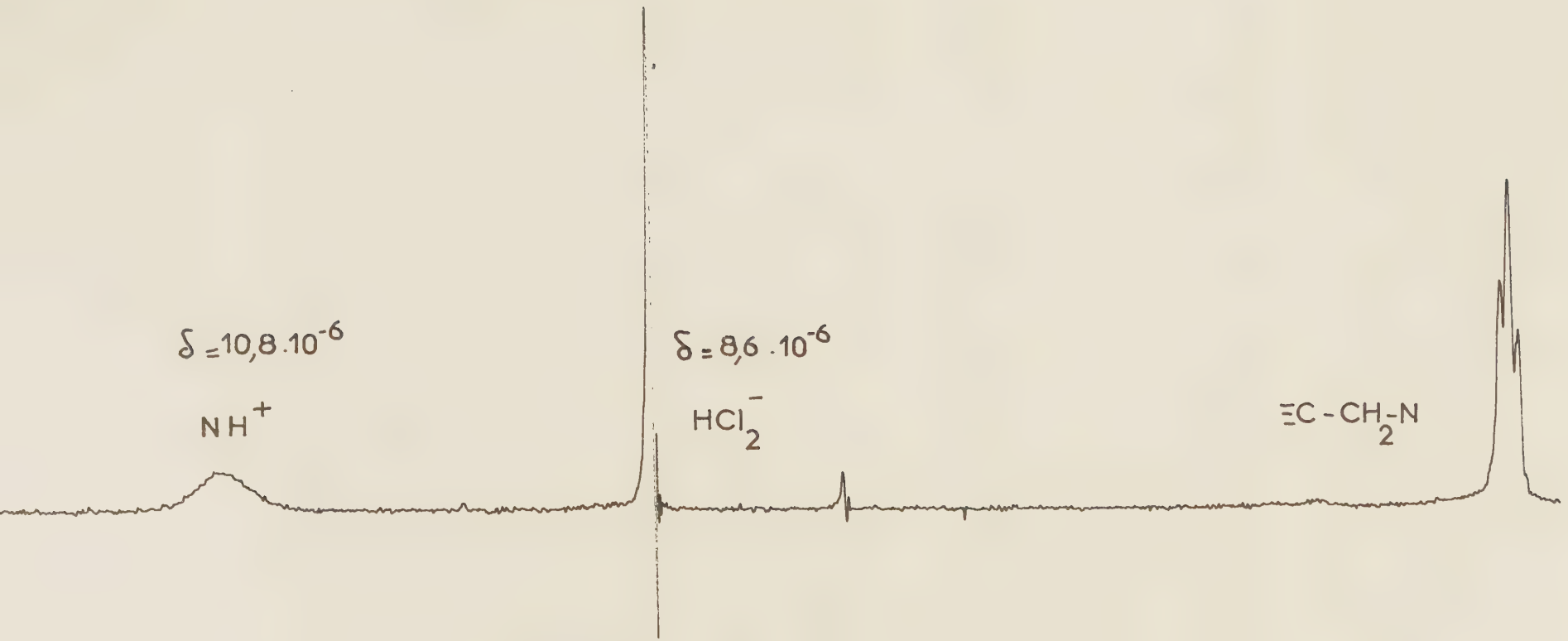
$HC\equiv C-CH_2-NH(Bu_2)^+, Cl^-$

Solvant : $CDCl_3$

$\delta = 12,47.10^{-6}$

S.O. : 400 Hz

NH^+



$HC{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}NH(Bu_2)^+\ HCl_2^-$

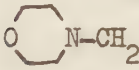
Solvant : $CDCl_3$

- l'un, large et plat, pour lequel le déplacement chimique moyen est $\delta \simeq 11.10^{-6}$, attribuable au site NH^+ . Un signal de même type est en effet observé dans les spectres des chlorhydrates correspondants $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, Cl^- et se situe alors à une valeur moyenne $\delta \simeq 12,4.10^{-6}$. On constate un couplage spin-spin entre le site NH^+ et les groupements CH_2 ou CH_3 liés à l'azote, tel que la constante de couplage $^3J_{H.N.CH_3} = 5,2$ Hz pour les composés N,N-diméthylés.

- l'autre, de type singulet, pour lequel le déplacement chimique moyen vaut $\delta \simeq 8,5\text{-}9.10^{-6}$, donc attribuable à l'anion HCl_2^- d'après les résultats acquis précédemment au sujet du composé 1 b (voir tableau III).

Trois exceptions sont à signaler dans la série acétylénique étudiée:

- la N,N-diéthyl propargylamine 2 : nous avons déjà noté que le chlorhydrate 2 a se forme bien mais ne fixe pas l'acide chlorhydrique gazeux à température ambiante et donc ne peut pas donner 2 b.

- la morpholino propargylamine 7 : sa transformation en composé liquide 

7 b , après formation du chlorhydrate solide 7 a est possible quoique plus difficile que dans la plupart des autres cas, mais le spectre de ce composé 7 b ne se prête pas aux observations citées plus haut : d'une part, le déplacement chimique dû au site NH^+ - $\delta \simeq 11,75.10^{-6}$ - est plus élevé que pour l'ensemble des dérivés acétyléniques de même type, et surtout d'autre part on n'observe pas de singulet attribuable à l'anion HCl_2^- , mais un signal large mal résolu, pour lequel $\delta \simeq 9.10^{-6}$ en milieu $CDCl_3$. On peut penser que l'ion Cl^- venant du chlorhydrate et l'atome d'oxygène du cycle morpholino sont en concurrence pour fixer la deuxième molécule HCl lors de la formation de 7 b . Il est toutefois difficile de conclure, car ces particularités ne sont pas relevées dans les spectres des composés 13 b et 14 b issus des amino éthers $Me_2N.CH_2-C \equiv C-CH_2OCH_3$ 13 et $Me_2N-CH_2-C \equiv C-$ 14 ; de plus nous n'avons pas pu enregistrer le spectre du chlorhydrate 7 a par manque de solubilité, et nous manquons ainsi d'éléments sur la structure de ce composé 7 a.

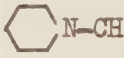
TABLEAU III

Les déplacements chimiques sont exprimés en 10^{-6} (solvant $CDCl_3$)

Les constantes de couplage J_1 et J_2, exprimées en Hz, représentent :

J_1 : couplage entre NH^+ et CH_2 ou CH_3 du groupement alkyle R_2N

J_2 : couplage entre NH^+ et CH_2 du groupement $\equiv C-CH_2N$

N°	Amine (B)	$BH^+ \cdot HCl_2^-$		$BH^+.Cl^-$	Const. couplage	
		HCl_2^-	NH^+	NH^+	J_1	J_2
2	$Me_2N-CH_2-C \equiv CH$	9,05	11,1	12,44	5,2	4,2
4	$Pr_2N-CH_2-C \equiv CH$	8,53	10,8	12,38	5,5	3,2
5	$Bu_2N-CH_2-C \equiv CH$	8,6	10,85	12,47	5,4	3,6
6	 $N-CH_2-C \equiv CH$	8,7	10,88	12,23	-	4,2
8	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-CH_3$	9,03	10,83	12,00	5,1	4,0
9	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-C_2H_5$	9,15	10,35	12,17	5,2	4,2
10	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-C(CH_3)_3$	9,2	10,4	12,57	5,2	4,0
11	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-Si(CH_3)_3$	8,15	11,42	12,5	5,1	3,8
12	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-C_6H_5$	8,33	11,03	12,23	5,2	4,2
13	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-CH_2OCH_3$	9,25	10,87	12,01	5,1	-
14	$Me_2N-CH_2-C \equiv C-$	8,83	11,2	12,41	5,2	4,0
16	$Me_2N-(CH_2)_2-C \equiv CH$	9,37	10,67	-	5,1	-
17	$Me_2N-(CH_2)_2-C \equiv C-CH_3$	9,6	10,5	-	5,2	-
18	$Me_2N-(CH_2)_3-C \equiv CH$	9,1	10,53	11,87	5,2	-

- le diméthylamino-1 butyne-2 ol-4 15 : la fixation de deux équivalents d'hydracide HCl conduit à un composé très visqueux, insoluble dans les solvants usuels, et le chlorhydrate 15 a ne peut être isolé : pour la stoechiométrie correspondante, on obtient un liquide visqueux de structure non définie pour lequel on ne peut identifier de signal attribuable à NH^+ .

Ces exceptions mises à part, les premières hypothèses tirées des spectres infra-rouge dans la série propargylique sont confirmées par l'étude RMN : les amines tertiaires acétyléniques $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$ en fixant en général deux équivalents d'acide chlorhydrique HCl , conduisent à des composés ioniques que l'on peut formuler $BH^+ HCl_2^-$, si l'un désigne par B l'amine tertiaire initiale.

Nous avons, également, cherché dans quelle mesure les déplacements chimiques des sites NH^+ et HCl_2^- dépendent du rapport $\left[\text{chlorhydrate}\right]/\left[\text{HCl}\right]$ Dans ce but, nous avons fixé HCl jusqu'à saturation sur les chlorhydrates des propargylamines $Me_2N-CH_2-C \equiv CH$ 2 et $Pr_2N-CH_2-C \equiv CH$ 4 ; les composés liquides ainsi obtenus sont dissous dans $CDCl_3$, puis le chlorhydrate correspondant 2 a ou 4 a est peu à peu ajouté à la solution jusqu'à ce que le rapport $\left[\text{chlorhydrate}\right]/\left[\text{HCl}\right]$ soit supérieur à l'unité. Comme dans le cas de $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ 1 b nous constatons que les signaux dûs aux sites NH^+ et HCl_2^- se déplacent, ensemble, vers les champs faibles, et qu'en particulier le déplacement chimique dû à l'ion HCl_2^- atteint une limite. Le tableau suivant rassemble ces résultats.

TABLEAU IV

Amine (B)	$[BH^+Cl^-]/[HCl] = 1$		$[BH^+Cl^-]/[HCl] > 1$		$BH^+.Cl^-$
	$\delta_{HCl_2^-}.10^6$	$\delta_{NH^+}.10^6$	$\delta_{HCl_2^-}.10^6_{lim.}$	$\delta_{NH^+}.10^6_{lim.}$	$\delta_{NH^+}.10^6$
HC ≡ C–CH_2–NMe_2	9,0	11,0	9,8	11,0	12,44
HC ≡ C–CH_2–NPr_2	8,6	10,9	9,2	11,4	12,4
$(C_2H_5)_3N$	8,6	9,6	9,6	10,8	11,4

Ces résultats sont suffisamment comparables et s'interprètent bien par l'existence d'une liaison hydrogène entre le site NH^+ et l'anion HCl_2^- : les différences entre les divers déplacements chimiques de même sorte sont du même ordre de grandeur, et le déplacement chimique du site NH^+ diffère sensiblement selon l'anion auquel ce site est associé, ce qui est le signe de la présence de paires d'ions comme nous l'avons noté au chapitre précédent. Compte-tenu des éléments d'information apportés par l'étude infra-rouge sur la structure de HCl_2^-, nous proposons pour ces sels $BH^+ HCl_2^-$, comme pour $[(C_2H_5)_3NH]^+ HCl_2^-$ 1 b, la structure

$$B\text{–}H^{+}\ldots\ldots Cl^{-}\ldots\ldots H\text{–}Cl$$

CONCLUSION

Les composés ioniques B H^+ HCl_2^- s'obtiennent très facilement à partir d'amines tertiaires B , saturées ou non, sous l'action de HCl gazeux, et se présentent sous la forme liquide à température ambiante. Si la molécule d'amine comporte en outre un centre autre que l'azote, tel qu'un atome d'oxygène, susceptible de fixer une molécule HCl, la formation de l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- semble moins sûre.

Les différentes méthodes d'analyse utilisées -RQN, Infra-rouge, RMN- montrent de façon concordante que l'anion HCl_2^- possède dans ces composés BH^+ HCl_2^- la structure dissymétrique, qui n'est pas modifiée selon l'état sous lequel ces composés se présentent : solide cristallisé à basse température, ou liquide, pur ou en solution, à température ambiante. Cette structure dissymétrique est sans doute stabilisée par liaison hydrogène entre le cation BH^+ et l'anion HCl_2^- .

La RMN du proton, jusqu'alors peu utilisée dans l'études des ions HX_2^- , permet de détecter ces ions très simplement. Il est toutefois difficile d'en déduire par cette seule méthode leur structure exacte en raison notamment des nombreux paramètres qu'une liaison hydrogène fait intervenir dans l'évaluation d'un déplacement chimique, et des effets de solvant inhérents à cette technique. L'étude conjointe avec d'autres méthodes telle que le RQN semble bien adaptée à ce problème.

DEUXIEME PARTIE

ADDITION DE HCl A LA TRIPLE LIAISON

- C ≡ C - DES AMINES $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$

Pour l'étude de cette réaction d'addition, nous avons choisi essentiellement des amines tertiaires α-acétyléniques $R_2N-CH_2-C \equiv C-R'$: soit des propargylamines ($R' = H$), soit des N,N diméthylamino-1 alcynes-2 ($R = CH_3$; $R' = H$). Ces amines, surtout celles de la série propargylique, permettent en effet d'obtenir des produits dont l'analyse structurale par RMN est assez simple et donne de bons renseignements sur la stéréochimie de ce type d'addition. Nous avons également étudié le comportement de quelques amines tertiaires β- et γ- acétyléniques $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$ avec $n = 2$ ou 3.

De façon à limiter ce travail, et à le rendre plus homogène, l'ensemble des amines acétyléniques, mis à part le N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 11 , ne comporte aucun site qui puisse être conjugué avec la triple liaison $- C \equiv C -$.

A la suite des résultats exposés précédemment, cette deuxième partie traite surtout du passage des hydrogénodichlorures $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- aux amines chloro-éthyléniques correspondantes. L'anion HCl_2^- a en effet déjà été invoqué comme intermédiaire réactionnel dans plusieurs mécanismes d'addition de HCl à des systèmes éthyléniques (41) et acétyléniques (13), sans toutefois que la forme de son action puisse réellement être mise en évidence comme il est possible ici.

Aussi, dans le processus d'addition :

$$HCl_2^- + - C \equiv C - \longrightarrow - CH = CCl - + Cl^-$$

nous cherchons à préciser le rôle de l'anion HCl_2^- en fonction des facteurs suivants :

- la température atteinte lors du chauffage des hydrogénodichlorures $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- ainsi que la durée de ce chauffage

- la nature du milieu réactionnel selon que ces composés sont chauffés à l'état pur ou dilués dans un solvant.

En outre, la diversité des amines étudiées nous a permis de voir dans quelle mesure la structure de ces amines tertiaires influence le cours de la réaction.

Nous comparons enfin les résultats que nous obtenons à partir des hydrogénodichlorures $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- avec ceux fournis par la méthode de BABAYAN-KHARASCH, et pour cela nous appliquons cette dernière méthode à quelques amines α- et β- acétyléniques.

Cette deuxième partie se divisera donc de la façon suivante :

Chapitre 1 : Chauffage des composés $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- à l'état pur

Chapitre 2 : Chauffage des composés $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- en solution

Chapitre 3 : Méthode de BABAYAN-KHARASCH

Auparavant, nous indiquons brièvement par quels procédés nous obtenons les diverses amines acétyléniques utilisées, dont certaines n'étaient pas connues.

PREPARATION DES AMINES ACETYLENIQUES $R_2N-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$

1 - Propargylamines tertiaires $R_2N-CH_2-C \equiv CH$

L'ensemble de ces amines, toutes connues sauf le N, N-di n-propylamino-propyne-2 4 , a été préparé selon la même méthode par réaction d'HOFFMANN entre

le bromure de propargyle $HC \equiv C-CH_2Br$ et l'amine secondaire R_2NH en milieu éthéré (voir réf. (55) et (56)). Si l'amine secondaire R_2NH est une base suffisamment faible, telle que la dibutylamine et la morpholine, on peut utiliser du carbonate de sodium au lieu d'un excès d'amine pour bloquer l'acide bromhydrique libéré sans que le rendement en soit affecté (procédé inspiré de V. WOLF (57)). Rendements moyens : 75 - 85 %.

Cette méthode générale est appliquée à la préparation du N,N diméthylamino-1 propyne-2 2 en utilisant la solution aqueuse de diméthylamine au lieu de l'amine pure. Après chauffage à reflux de l'éther, il suffit de distiller directement le milieu réactionnel et de recueillir la fraction passant jusqu'à 100° C maximum ; ce distillat, rectifié après séchage sur potasse fondue, fournit l'amine attendue avec un rendement de l'ordre de 60 à 65 %.

- .N,N-din-Propylamino-1 propyne-2 4

$Eb_{16} = 55$; $n_D^{18} = 1,4357$; $d_4^{18} = 0,8039$

Analyse $C_9H_{17}N$				
Calc %	C 77,63	H 12,31	N 10,06
Tr %	77,43	12,50	10,19

2 - N,N-diméthylamino-1 alcynes-2 : $Me_2N-CH_2-C \equiv C-R'$

a) N,N-diméthylamino-1 butyne-2 8 (R' = Me)
N,N-diméthylamino-1 pentyne-2 9 (R' = Et)

Produits obtenus par alkylation dans l'ammoniac liquide du N,N-diméthylamino-1 propyne-2 selon (58). Rendement : 70 - 80 %.

b) N,N-diméthylamino-1 diméthyl-4,4 pentyne-2 10 (R' = tBu)
N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 11 (R' = Phényle)
N,N diméthylamino-1 méthoxy-4 butyne-2 13 ($R' = -CH_2OCH_3$)

Méthode générale : réaction de MANNICH en milieu dioxannique selon (59) entre la diméthylamine en solution aqueuse, le polyoxyméthylène, et le

dérivé acétylénique correspondant. Le tertiobutylacétylène nécessaire à la synthèse de 10 a été préparé selon la méthode récente de W.L. COLLIER et R.S. MACOMBER (60). Rendement de 70 à 90 %.

- N,N diméthylamino-1 diméthyl-4,4 pentyne-2 10

Eb_{760} = 149 - 150 ; n_D^{22} = 1,4279 ; d_4^{22} = 0,7791

Analyse $C_9H_{17}N$		C	H	N
	Calc %	77,63	12,31	10,06
	Tr %	77,56	12,23	10,19

- N,N diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 11

Eb_{15} = 120 - 121 ; n_D^{23} = 1,5455 ; d_4^{23} = 0,943

Analyse $C_{11}H_{13}N$		C	H	N
	Calc %	82,97	8,23	8,80
	Tr %	82,85	8,12	8,76

c) N,N diméthylamino-3 triméthylsilyl-1 propyne-1 12 ($R' = -Si(CH_3)_3$)

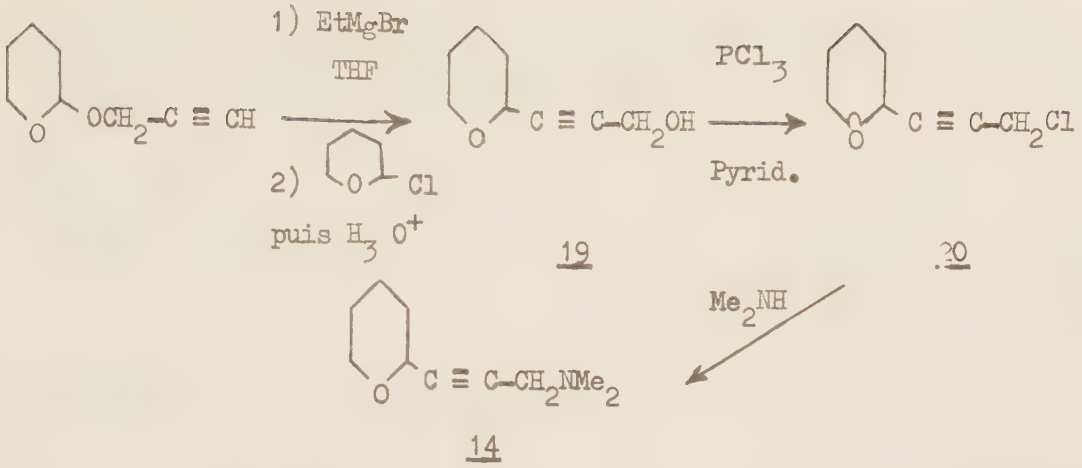
On prépare d'abord le réactif de GRIGNARD de 0,25 M de N,N diméthylamino-1 propyne-2 2 à partir de 0,28 M de bromure d'éthylmagnésium dans 150 ml de tétrahydrofuranne. A ce milieu réactionnel, on ajoute goutte à goutte à température ambiante 0,25 M de triméthylchlorosilane dilué dans 100 ml de THF. Après addition, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant deux heures, puis hydrolysé par 100 ml de solution saturée de chlorure d'ammonium. Après les traitements habituels, on obtient environ 50 % de l'amine 12 .

Eb_{49} = 65 - 67 ; $n_D^{22,5}$ = 1,4361 ; d_4^{21} = 0,8085

Analyse $C_8H_{17}NSi$		C	H	N
	Calc %	61,87	11,03	9,02
	Tr %	61,71	11,20	9,29

d) N,N diméthylamino-1 eproxy-4,8 octyne-2 14 (R' = THP)

La meilleure séquence réactionnelle est :



- Préparation de l'alcool 19

Après formation de 1,25 M de réactif de GRIGNARD à partir de propargyloxy-2 tétrahydropyranne dans 400 ml THF, on ajoute 1 M de chloro-2 tétrahydropyranne fraîchement préparé dilué dans 200 ml de THF. L'addition goutte à goutte demande 1 h 30 en maintenant le milieu réactionnel à environ - 5° ; celui-ci est ensuite agité à température ambiante 1 h 30. Le tout est laissé au repos deux jours, puis hydrolysé par une solution saturée de NH_4Cl . Après extraction à l'éther, puis distillation du du solvant, le résidu est additionné de 200 ml d'éthanol, de 50 ml de HCl concentré et 100 ml d'eau. Ce mélange est alors chauffé à reflux 2 h et extrait à l'éther. Par distillation, on recueille l'alcool 19 avec un rendement moyen de 45 - 50 %.

Eb_7 = 132 - 134 ; n_D^{24} = 1,4927 ; d_4^{24} = 1,062

Analyse	$C_8H_{12}O_2$	Calc %	C 68,54	H 8,63
		Tr %	68,52	8,63

- Préparation du dérivé chloré 20

On additionne goutte à goutte 70 g ($M/_2$) de l'alcool 19 à un mélange refroidi dans la glace de 27,6 g ($M/_6$ + 20 %) de PCl_3 et de ml de pyridine. Après l'addition, le milieu réactionnel est agité h à température ambiante, puis chauffé 5 h au bain-marie à 60 - 65° C. Après refroidissement,

on ajoute 150 ml d'eau au mélange qui est extrait à l'éther. Séchage sur Na_2SO_4 et distillation. Rendement : 73 %.

$Eb_{18} = 116$; $n_D^{24} = 1,4955$; $d_4^{24} = 1,106$

Analyse $C_8H_{11}Cl\,O$		C	H	Cl
	Calc %	60,57	6,99	22,35
	Tr %	60,28	7,00	22,38

- Préparation de l'aminoéther 14

On additionne goutte à goutte M/2 du chlorure 20 dilué dans 200 ml d'éther à (M + 10 %) de diméthylamine en solution aqueuse. Après l'addition, le milieu réactionnel est chauffé à reflux de l'éther pendant 10 h. Puis la phase éthérée est recueillie et la phase aqueuse extraite à l'éther. Après les traitements habituels, on obtient l'aminoéther 14 avec un rendement moyen de 70 %.

$Eb_{21} = 116 - 117$; $n_D^{23} = 1,4747$; $d_4^{21} = 0,9511$

Analyse $C_{10}H_{17}N\,O$		C	H	N
	Calc %	71,81	10,25	8,38
	Tr %	71,77	10,16	8,41

e) N,N diméthylamino-1 butyne-2 ol-4 15 ($R' = CH_2OH$)

Préparé par réaction de MANNICH, selon (61), entre l'alcool propargylique, le polyoxyméthylène et la diméthylamine en solution aqueuse.

3 - N,N-diméthylamino-1 alcynes-3 et -4 : $Me_2N-(CH_2)_n-C \equiv CR'$ (n = 2 et 3)

Les amines 16 (n = 2, R' = H) et 18 (n = 3, R' = H) ont été préparées d'après (62) selon les schémas réactionnels suivants :

$$HC \equiv C\text{-}Na + Br(CH_2)_2\text{-}\overset{+}{N}H\,Me_2,Br^- \xrightarrow{NH_3\ liq.} Me_2N(CH_2)_2\text{-}C \equiv CH$$

16

$$HC \equiv CNa + Br-(CH_2)_3-Cl \longrightarrow HC \equiv C-(CH_2)_3Cl \xrightarrow[THF]{Me_2NH} Me_2N-(CH_2)_3-C \equiv CH$$

bombe à 80° 18

Les rendements sont de l'ordre de 60 - 70 % pour la dernière étape.

L'amine 17 (n = 2, R' = CH_3) provient de la méthylation de l'amine 16 dans l'ammoniac liquide selon (63). Rendement 85 %.

Nous indiquons dans le tableau suivant les paramètres RMN les plus significatifs de ces diverses amines tertiaires acétyléniques.

TABLEAU V

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en 10^{-6}

Abréviations : s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet ; m = multiplet

N°	Amine	Paramètres RMN
2	$(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv CH$	$N-CH_3$: δ = 2,22 (s) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,20 (d) - $\equiv CH$: δ = 2,28 (t) ^4J = 2,4 Hz
3	$(CH_3-CH_2)_2N-CH_2-C \equiv CH$	$N-\underline{CH_2}-CH_3$: δ = 2,52 (q) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,35 (d) - $\equiv CH$: δ = 2,08 (t) ^4J = 2,4 Hz
4	$(CH_3-CH_2-CH_2)_2N-CH_2-C \equiv CH$	$N-\underline{CH_2}-CH_2-$: $\delta \simeq$ 2,43 (t) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,72 (d) - $\equiv CH$: δ = 2,13 (t) ^4J = 2,4 Hz
5	$(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)_2N-CH_2-C \equiv CH$	$N-\underline{CH_2}-CH_2-$: δ = 2,43 (t) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,33 (d) - $\equiv CH$: δ = 2,03 (t) ^4J = 2,4 Hz
6	$N-CH_2-C \equiv CH$	$N-CH_2$(cycle) : δ = 2,3 - 2,57 (m) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,2 (d) - $\equiv CH$: δ = 2,15 (t) ^4J = 2,4 Hz

TABLEAU V (suite)

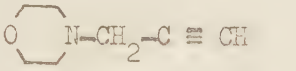
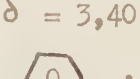
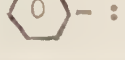
N°	Amine	Paramètres RMN
7		$N-CH_2$ (cycle) : $\delta \sim 2,45$ (m) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,23$ (d) $\equiv CH$: $\delta = 2,08$ (t) $^4J = 2,4$ Hz
8	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-CH_3$	NCH_3 : $\delta = 2,18$ (s) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,10$ (q) - $\equiv C-CH_3$: $\delta = 1,82$ (t) $^5J = 2,2$ Hz
9	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$	NCH_3 : $\delta = 2,20$ (s) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,12$ (t) - $CH_3-CH_2-C\equiv$: $\delta = 2,13$ (m) $^5J = 2$ Hz
10	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-C(CH_3)_3$	NCH_3 : $\delta = 2,18$ (s) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,13$ (s) - $(CH_3)_3C$: $\delta = 1,22$ (s)
11	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-Si(CH_3)_3$	NCH_3 : $\delta = 2,20$ (s) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,17$ (s) - CH_3-Si : $\delta = 0,17$ (s)
12	$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-$ 	NCH_3 : $\delta = 2,28$ (s) - $N-CH_2-C\equiv$: $\delta = 3,40$ (s) -  : $\delta \simeq 7,1 - 7,5$ (m)

TABLEAU V (suite)

N°	Amine	Paramètres RMN
13	$(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv C-CH_2-OCH_3$	NCH_3 : δ = 2,23 (s) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,23 (t) - $O-CH_2-C \equiv$: δ = 4,07 (t) CH_3O : δ = 3,33 (s) ^5J = 1,8 Hz
14	$(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv C-$ (b) (a) H, O	NCH_3 : δ = 2,22 (s) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,23 (d) $^5J_{Ha-Hb}$ = 1,8 Hz
15	$(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv C-CH_2OH$	NCH_3 : δ = 2,27 (s) - $N-CH_2-C \equiv$: δ = 3,25 (t) - $HO-\underline{CH_2}-C \equiv$: δ = 4,15 (t) OH : δ = 5,45 (s) ^5J = 1,8 Hz
16	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C \equiv CH$	NCH_3 : δ = 2,20 (s) - $(-CH_2-CH_2-)$: $\delta \simeq$ 2,33 (m) - $\equiv CH$: δ = 1,9 (t) ^4J = 2 Hz
17	$(CH_3)_2N-(CH_2)_2-C \equiv C-CH_3$	NCH_3 : δ = 2,17 (s) - $(CH_2)_2$: $\delta \simeq$ 2,27 (m) $\equiv C-CH_3$: δ = 1,72 (t) ^5J = 2,2 Hz
18	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-C \equiv CH$ (a) (b) (c)	NCH_3 : δ = 2,17 (s) - CH_2 (a et c) : $\delta \simeq$ 2,17 (m) - $\equiv CH$: δ = 1,82 (t) CH_2 (b) : $\delta \simeq$ 1,63 (m) ^4J = 2 Hz

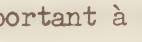
CHAPITRE 1

CHAUFFAGE DES COMPOSES $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^-

A L'ETAT PUR

1 - Chauffage à 110 - 120° C

1.1 - Mode opératoire

0,1 M de composé liquide $R_2\overset{+}{N}H-(CH_2)_n-C \equiv C-R'$, HCl_2^- fraîchement préparé est chauffé au bain d'huile dans un tricol de 250 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, et d'un tube à dégagement muni de chlorure de calcium. Lorsque la température du milieu réactionnel atteint environ 110° C, une brusque élévation de température de 30 - 40° C se produit, qui peut être accompagnée de projection dans le tricol. Puis rapidement la température du mélange baisse et se stabilise ; un chauffage maintenu aux environs de 110 - 120 ° C pendant une dizaine d'heures permet de terminer la réaction. Durant toute cette phase, on ne note qu'un très faible dégagement gazeux d'acide chlorhydrique atteignant au plus 5 à 10 % de la quantité fixée au départ. (Ce dégagement gazeux de HCl est important à partir de  $-CH_2-C \equiv CH$, 2 HCl 7 b et nous avons tenté d'en donner une explication dans la première partie de ce travail).

Le solide obtenu après refroidissement du milieu est dissous dans 100 ml d'eau, puis traité par 150 ml de soude 5 N. Après les traitements habituels, le résidu organique est analysé par chromatographie en phase vapeur, puis distillé.

1.2 - Identification des produits formés

Les chromatogrammes montrent qu'en général deux produits de réaction se sont formés, accompagnés d'un résidu constitué par l'amine acétylénique non transformée valant de 10 à 20 % de la quantité initiale d'amine mise en jeu (ce pourcentage correspond environ à la quantité d'hydracide libéré par chauffage). Ce résidu peut être plus important dans le cas des amino-éthers 7 , 13 et 14 Les caractéristiques des analyses CPV et la méthode de dépouillement des chromatogrammes sont indiquées en Annexe II.

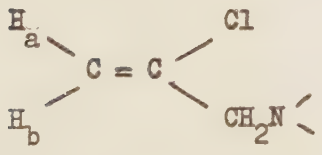
Par distillation, on peut en général séparer l'amine acétylénique non transformée des produits d'addition formés ; mais ces produits d'addition sont inséparables entre eux par cette méthode, et même parfois par CPV préparative.

Tous les produits d'addition obtenus présentent dans leurs spectres infra-rouge une bande intense située à 1620 - 1650 cm^{-1} révélatrice d'un système éthylénique; et les structures de ces adduits peuvent être déduites de l'examen de leurs spectres RMN.

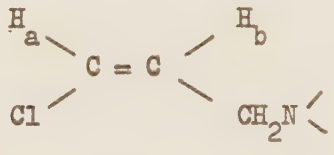
Nous distinguons deux cas, selon la nature de l'amine acétylénique initiale.

1.21 - Cas des propargylamines tertiaires $R_2N-CH_2-C \equiv CH$

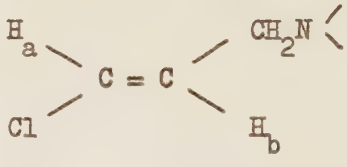
Deux produits d'addition seulement sont obtenus, dont l'enchaînement éthylénique doit être choisi parmi les trois systèmes possibles :



(A)

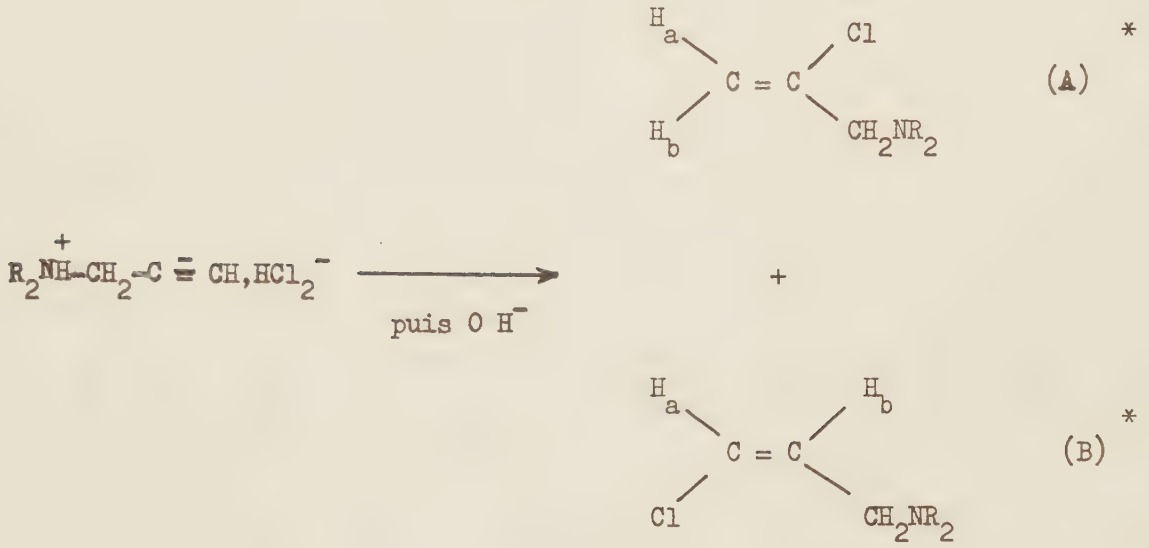


(B)



(C)

L'examen des spectres RMN interprétables au premier ordre (voir tableau VI et VII) des deux sortes d'amines α-éthyléniques formées montre que ces produits d'addition correspondent aux systèmes (A) et (B), ce qui nous permet de préciser la séquence réactionnelle :

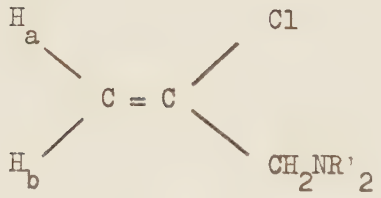


---

* Les amines chloro-éthyléniques ainsi formées seront désignées pour chacune d'elles par le numéro de l'amine acétylénique dont elles dérivent, suivi de (A) ou (B) selon leur structure.

T A B L E A U VI

PARAMETRE RMN DES COMPOSES



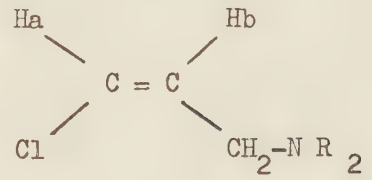
(A)

N°	N R'$_2$	$\delta_{H_a} \cdot 10^6$	$\delta_{Hb} \cdot 10^6$	$\delta_{CH_2} \cdot 10^6$
2 (A)	N Me$_2$	5,3 *	5,3 *	3
3 (A)	N Et$_2$	5,20	5,42	3,12
4 (A)	N Pr$_2$	5,23	5,42	3,12
5 (A)	N Bu$_2$	5,20	5,39	3,12
6 (A)	N	5,21	5,35	3,05
7 (A)	N O	5,27	5,37	3,07

* Ce spectre n'est pas interprêtable au ler ordre.

T A B L E A U VII

PARAMETRES RMN DES COMPOSES



(B)

N°	N R 2	$\delta_{H_a} \cdot 10^6$	$\delta_{H_b} \cdot 10^6$	$\delta_{CH_2} \cdot 10^6$	$^3J_{H_a-H_b}$ (Hz)	$^3J_{H_b-CH_2}$ (Hz)	$^4J_{H_a-CH_2}$ (Hz)
2 (B)	N Me_2	6,17	5,85	3,13	7,2	6,2	1,3
3 (B)	N Et_2	6,07	5,82	3,23	7,3	5,8	1,2
4 (B)	N Pr_2	6,13	5,82	3,25	7,3	6,0	1,3
5 (B)	N Bu_2	6,06	5,83	3,22	7,6	6,0	1,1
6 (B)	N⬡	6,13	5,83	3,08	7,3	6,2	1,3
7 (B)	N⬡O	6,10	5,86	3,2	7,4	6,5	1,3

NOTA : Pour une présentation plus homogène, nous avons joint dans ce tableau, comme dans le précédent, les paramètres relatifs respectivement aux produits 3 (B) et 3 (A), bien que ces produits soient obtenus par une méthode légèrement différente (voir page 69).

En effet, bien que nous n'obtenions qu'une des deux structures éthyléniques disubstituées possibles du type - $CH_a = CH_b$ - , la valeur moyenne de la constante de couplage $^3J_{Ha-Hb} = 7,4$ Hz ne laisse pas de doute quant à la nature de la configuration cis du système éthylénique correspondant, et nous permet de proposer la structure (B) de préférence à la structure (C). Cette proposition s'appuie sur deux faits :

- On sait, d'une part, que les composés de structure comparable, soit le dichloro - 1,3 propène (64,65), soit les bromures vinyliques R - CH_2 - CH = CH Br (66), se caractérisent dans leur configuration cis par une constante de couplage $^3J_{cis} \sim 7$ Hz et dans leur configuration trans par une constante de couplage $^3J_{trans} \sim 13$ Hz.

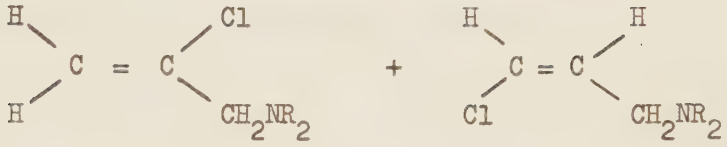
- d'autre part, du point de vue du mécanisme réactionnel, l'addition d'un hydracide à un système insaturé - C ≡ C - est le plus généralement une trans-addition, parfois accompagnée de cis-addition, mais très rarement une cis-addition pure quand ce mécanisme procède par entités ioniques, comme c'est normalement le seul cas pour l'addition de HCl (1).

Une trans-addition stéréospécifique de HCl à la triple liaison carbone-carbone semble donc pouvoir être retenue ici.

Nous remarquons enfin que la distribution des produits (A) et (B) formés varie peu quelle que soit l'amine propargylique initiale. C'est un bon élément pour penser que cette distribution est essentiellement fonction des effets inductifs respectifs des substituants de la triple liaison - C ≡ C - , en l'occurrence l'élément H d'une part, et le groupement - CH_2NH - d'autre part ; ce dernier groupement quels que soient les autres substituants portés par l'azote entraîne une polarisation suffisante de la triple liaison - C ≡ C - pour que l'élément chlore se fixe de préférence sur l'atome de carbone le plus éloigné du groupement azoté.

T A B L E A U VIII

Taux de formation du mélange



(A) (B)

-N R_2	Rendement global de l'addition (%)	Proportions respectives dans le mélange	
		(A)	(B)
- N Me_2	75	34	66
- N Pr_2	85	35	65
- N Bu_2	90	33	67
- N⟨⬡⟩	78	30	70
- N⟨O⟩	53	28	72

NOTA : Ces proportions respectives de (A) et (B) sont déterminées à la fois par CPV et par RMN.

1.22 - Cas des N,N diméthylamino -1 alcynes :

$(CH_3)_2 N - (C H_2)_n - C \equiv C - R'$ (n = 1, 2, 3)

Si le nombre des produits d'addition formés nous est fourni aisément par l'analyse CPV :

- un à partir des amines 8 et 17 ;
- deux à partir des amines 9, 10, 12, 13, 14, 16 et 18 ;
- quatre à partir de l'amine 11 ;

leur identification est loin d'être aussi simple.

Il est en effet difficile d'isoler des produits parfaitement purs quand il s 'en forme au moins deux, la chromatographie préparative ne permet pas toujours cette opération ; aussi doit-on se contenter d'examiner les spectres RMN des mélanges.

L'analyse de ces spectres est ainsi rendue plus délicate, notamment pour deux raisons :

- quand deux amines éthyléniques sont obtenues, leurs proportions relatives sont parfois très éloignées l'une de l'autre de sorte que seul le spectre de l'une de ces amines peut être observé : ce cas est rencontré lors de l'étude des produits issus des amines 9 (n = 1 , R' = $C_2 H_5$) (mélange inséparable en CPV préparative) et 18 (n = 3 , R' = H) (mélange séparable, mais l'un des constituants est en trop faible quantité pour être isolé).

- exception faite des amines 16 et 18, toutes les amines acétyléniques de ce groupe conduisent par addition de H Cl à la triple liaison - C ≡ C- à des systèmes éthyléniques trisubstitués.

Malgré ces difficultés, on reconnait en RMN dans les couples de produits d'addition deux amines éthyléniques isomères par la position de l'atome de chlore, situé sur l'un ou l'autre des deux carbones sp2.

Cas des acétyléniques vrais

La mesure des temps de rétention ^{t}R fournis en CPV par les six produits d'addition issus de la série homologue $(CH_3)_2N-(CH_2)_n-C \equiv C\ H$ (n = 1, 2, et 3) , jointe aux données RMN disponibles pour cinq de ces produits d'addition (voir tableaux VI, VII et X), nous permet d'identifier l'amine chlorée éthylénique non isolée, issue de 18 (n = 3).

La relation :

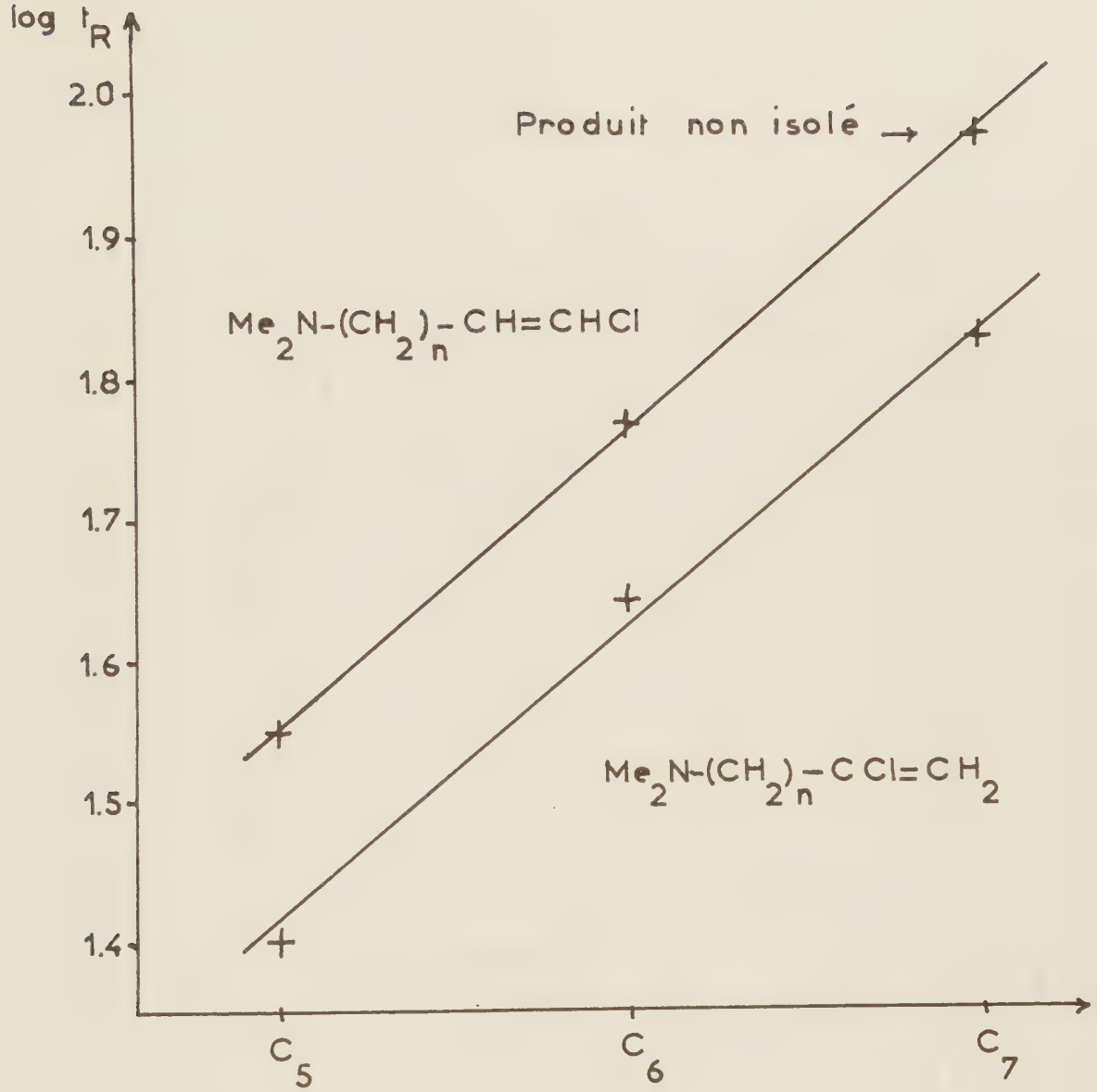
$$\log_{10} t_R = f \text{ (nb. atomes de C)}$$

appliquée aux trois couples d'amines formées dans cette série est en effet linéaire et conduit à deux droites de pentes très voisines, correspondant aux deux séries $(CH_3)_2 N - (CH_2)_n - C Cl = CH_2$ et $(CH_3)_2N - (CH_2)_n - CH = CH Cl$.

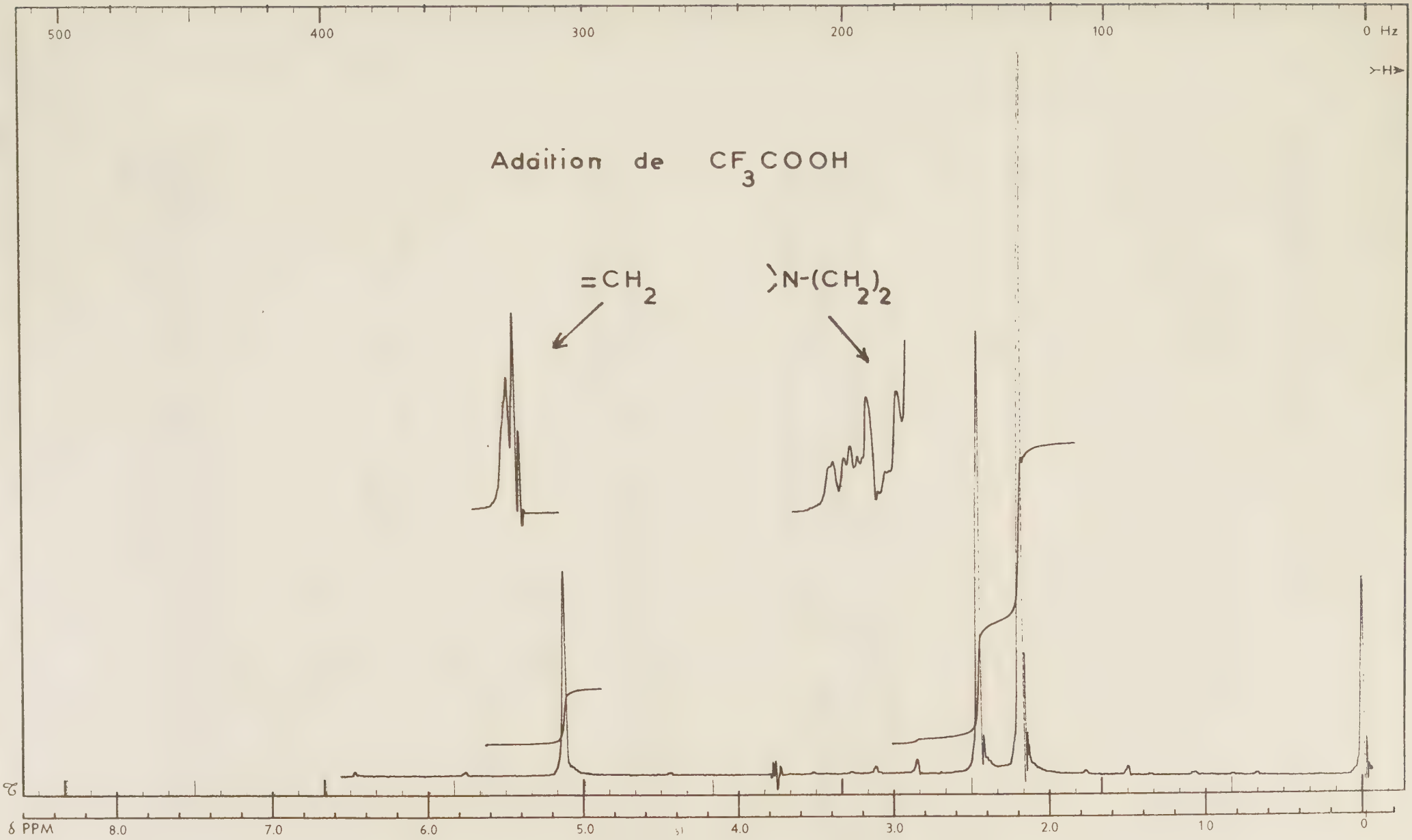
Signalons, dans la série $(CH_3)_2 N - (CH_2)_n - C Cl = CH_2$, l'impossibilité d'attribuer au premier ordre les déplacements chimiques des deux protons géminés du groupement $= CH_2$. En particulier, pour n = 2 et n = 3, ces deux protons sont magnétiquement équivalents et donnent lieu à un singulet, de même que les quatre protons des deux groupes $= C Cl - CH_2$ et $-CH_2- N\langle$ qui résonnent ensemble ; ces deux types d'équivalence magnétique inattendue disparaissent sous l'effet de quelques gouttes d'acide trifluoroacétique (voir spectre de $H_2C = C Cl - (CH_2)_2 - N Me_2$)

Cas des acétyléniques disubstitués

Cette possibilité de jumeler les données RMN et CPV n'est plus applicable aux autres couples d'amines formées, à motifs éthylèniques trisubstitués, mais la nature de l'isomérie, signalée plus haut et reconnue d'après les seuls spectres RMN (voir tableau X), nous permet d'avancer que ces amines chloro-éthylèniques sont toutes de configuration (Z). C'est en effet ce même type d'isomérie que l'on rencontre pour les amines issues aussi bien des propargylamines tertiaires $R_2N - CH_2 - C \equiv CH$ que de la série $(CH_3)_2 N - (CH_2)_n - C \equiv CH$, et il n'y a pas lieu de penser que le processus de trans-addition reconnu plus haut,



$\log_{10} t_R = f(\text{nb. at. C})$



Spectre RMN de $(CH_3)_2 N - (CH_2)_2 - C Cl = CH_2$ 16 (A)

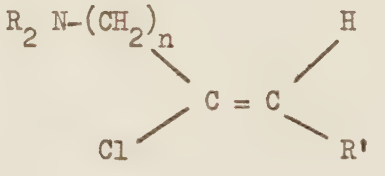
n'existe plus pour cette série $(CH_3)_2N - CH_2 - C \equiv C - R'$ $(R' \neq H)$.

Notons en outre que la mesure du déplacement chimique attribué au proton définique dans ces systèmes éthylèniques trisubstitués s'accorde en général assez bien avec le calcul tiré de la relation empirique de C. PASCUAL (67) sur la base d'une structure éthylènique (Z) :

$$\delta_{=CH} = (5{,}25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}) \cdot 10^{-6}$$

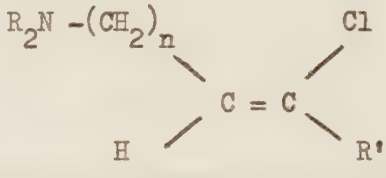
Selon une démarche identique, nous attribuons la configuration (Z) aux deux amines éthylèniques $(CH_3)_2 N - CH_2 - CH = C(Cl) - CH_3$ 8 (B) et $(CH_3)_2 N - (CH_2)_2 - CH = C(Cl) - CH_3$ 17 (B) , seuls adduits issus respectivement des amines acétylèniques 8 et 17 .

Nous proposons donc le schéma réactionnel général suivant, pour l'addition de HCl aux amines acétylèniques par l'intermédiaire de l'amion hydrogènodichlorure HCl_2^- :



(A) *

$R_2NH^+ - (CH_2)_n - C \equiv C - R ; HCl_2^- \longrightarrow$ (puis OH^-) +



(B) *

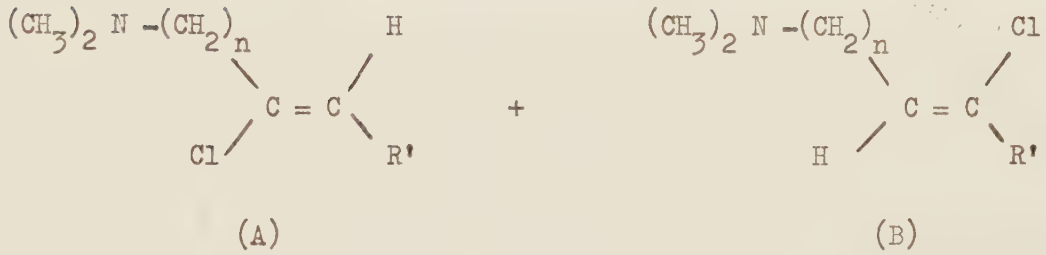
---

* NOTE : Nous conservons, en la généralisant, la dénomination (A) et (B), adoptée page 49 , (A) représentant ainsi l'amine éthylènique de configuration (Z) où le chlore est fixé sur le carbone sp2 le plus proche de la fonction amine.

Les proportions relatives des deux amines (A) et (B) formées sont indiquées dans le tableau ci-après :

T A B L E A U IX

TAUX DE FORMATION DU MELANGE



(A) (B)

n	R'	Rendt (%) global de l'addition	Proportions relatives dans le mélange (A)	(B)
1	- CH_3	86	0	100
	- C_2H_5	88	10	90
	- $C(CH_3)_3$	80	24	76
	-	90	35	65
	- CH_2OCH_3	69	28	72
	-	50	55	45
2	H	85	72	28
	CH_3	90	0	100
3	H	75	93	7

De ce tableau, on peut retenir que la régiosélectivité de l'addition s'interprète bien dans la série $(CH_3)_2 N - (CH_2)_n - C \equiv CH$ en fonction des effets polaires des substituants portés par la triple liaison $- C \equiv C -$ (voir aussi Tableau VIII) : le rapport (A) / (B) augmente avec n, au point que pour n = 3 l'influence du groupement $\rangle N \overset{\oplus}{-} H$ est devenue presque nulle, ce qui est bien dans la nature des effets inductifs σ considérés comme négligeables à plus de deux liaisons σ d'écart (68).

En l'absence d'études permettant de dégager l'influence des effets stériques, ce raisonnement seul ne peut suffire à interpréter les résultats dans la série α-acétylènique $(CH_3)_2N - CH_2 - C \equiv C - R'$ $(R' \neq H)$, en particulier si R' est un groupement alkyle tel que $R' = CH_3, C_2 H_5$ ou $C (CH_3)_3$. On peut néanmoins noter, dans une mise au point récente (68), que les groupements méthyle et tertiobutyle portés par un carbone insaturé entraînent une polarisation de la liaison multiple carbone-carbone résultant d'un effet inductif π, noté $+ I\pi$, qui suit l'ordre $CH_3 > C (CH_3)_3$. Les proportions relatives en amines (A) et (B) que l'on observe quand $R' = CH_3$ et $R' = C (CH_3)_3$ ne contredisent pas cette séquence.

Le schéma réactionnel général proposé précédemment ne rend pas compte des quatres adduits venant de l'amine 11 $(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv C- Si(CH_3)_3$ Ces quatre produits (taux global d'addition : 80 %) sont impossibles à identifier avec précision (mélange inséparable par CPV), et le spectre RMN du mélange n'apporte pas d'autre renseignement utile sur sa composition que la présence d'un proton oléfinique, dont les signaux se répartissent en deux groupes : l'un peu intense ($\delta \sim 6.10^{-6}$) où l'on reconnait un triplet tel que $J \# 6$ Hz , l'autre nettement plus abondant ($\delta \sim 5{,}8.10^{-6}$) où l'on reconnait un autre triplet tel que $J \# 1$ Hz (proportions relatives de ces deux groupes : environ 30/70). Il est vraisemblable qu'il s'agit des composés :

$(CH_3)_2 N - CH_2 - CH = C Cl - Si (CH_3)_3$ mélange (E) + (Z)

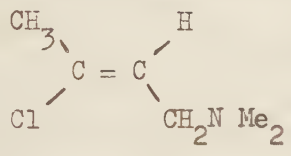
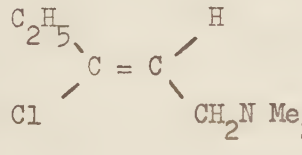
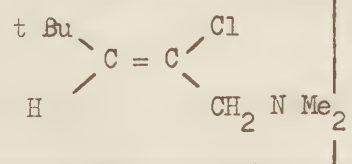
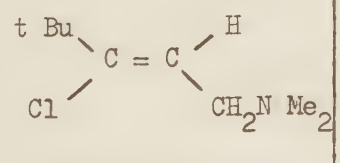
$(CH_3)_2 N - CH_2 - C Cl = CH - Si (CH_3)_3$ mélange (E) + (Z)

Signalons enfin que le chauffage du composé 15 b $(CH_3)_2 N - CH_2 - C \equiv C - CH_2 OH$, 2 HCl conduit après extraction à un résidu faible dont la composition ne peut être définie.

T A B L E A U X

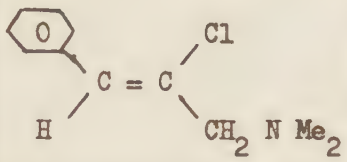
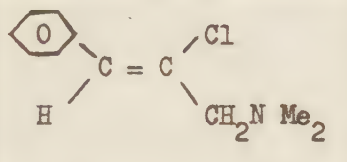
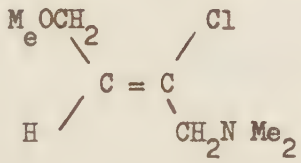
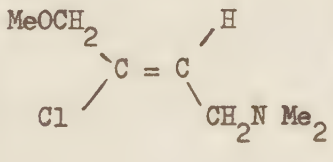
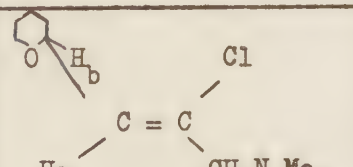
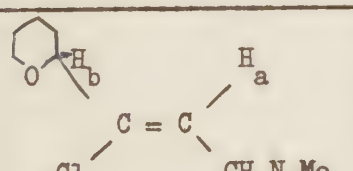
PARAMETRES RMN DES AMINES ETHYLENIQUES CHLOREES

(Déplacements chimiques exprimés en 10^{-6} - Couplages en Hz
Abréviations : s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; q = quadruplet ; m = multiplet).

N°	Formule	Paramètres RMN
8 (B)		$-NCH_3$ et $CH_3-C=$: $\delta \sim 2{,}15$; $-NCH_2$: $\delta = 2{,}98$ (d x q) ; $=CH$: $\delta = 5{,}5$ (t x q) ; $^3J_{=CH-CH_2} = 6{,}4$ Hz ; $^4J_{CH_3-CH=} = 1{,}3$ Hz ; $^5J_{CH_3-C=C-CH_2} = 1{,}4$ Hz
9 (B)		NCH_3 : $\delta = 2{,}17$ (s) - $NCH_2C=$: $\delta = 2{,}98$ (d) ; $CH_3-CH_2-C=$: $\delta = 2{,}33$ (q) - $=CH$: $\delta = 5{,}52$ (t x t) ; $^3J_{=CH-CH_2} = 6{,}2$ Hz ; $^4J_{HC=C-CH_2} = 1$ Hz
10 (A)		NCH_3 : $\delta = 2{,}17$ (s) - $NCH_2C=$: $\delta = 2{,}92$; $(CH_3)_3C$: $\delta = 1{,}2$ (s) - $=CH$: $\delta = 5{,}7$
10 (B)		NCH_3 : $\delta = 2{,}17$ (s) - $NCH_2C=$: $\delta = 3{,}02$ (d) ; $(CH_3)_3C$: $\delta = 1{,}2$ (s) - $=CH$: $\delta = 5{,}58$ (t) ; $^3J_{=CH-CH_2} = 6{,}2$ Hz

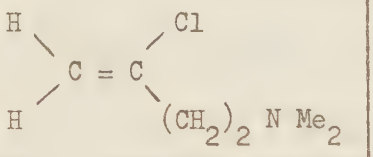
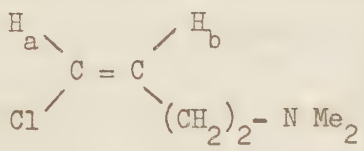
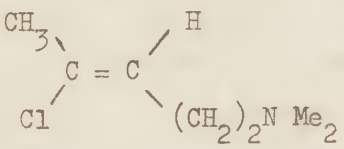
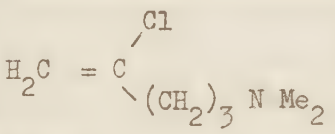
T A B L E A U X

(suite)

N°	Formule	Paramètres RMN
12 (A)		NCH_3 : δ = 2,23 (s) - $NCH_2C=$: δ = 3,08 (s) = CH : δ = 6,6 (s)
12 (B)		NCH_3 : δ = 2,22 (s) - $NCH_2C=$: δ = 3,18(d) = CH : δ = 6,15 (t) $^3J_{=CH-CH_2}$ = 6,2 Hz
13 (A)		NCH_3 : δ = 2,2 (s) $NCH_2C=$: δ = 3,0 (q) $OCH_2C=$: δ = 2,2(s) =CH : δ = 5,8 (t x t) $^3J_{=CH-CH_2O}$ = 6,0 Hz $^4J_{CH=C-CH_2N}$ = 1,2 Hz $^5J_{CH_2-CH_2}$ = 1,2 Hz
13 (B)		NCH_3 : δ = 2,2 (s) $NCH_2C=$: δ = 3,07 (t x d) $OCH_2C=$: δ =3,95 (q) =CH : δ = 5,82 (t x t) $^3J_{=CH-CH_2N}$ = 6,5 Hz $^4J_{=CH=C-CH_2O}$ =1,2 Hz $^5J_{CH_2-CH_2}$ =1,2 Hz
14 (A)		NCH_3 : δ = 2,18 (s) $NCH_2C=$: δ = 2,97 (d) $=CH_a$: δ = 5,68 (dxt) $^3J_{Ha-Hb}$ = 7 Hz $^4J_{Ha-CH_2}$ = 0,9 Hz
14 (B)		NCH_3 : δ = 2,22 (s) $NCH_2C=$: δ = 3,03 (d) $=CH_a$: δ = 5,85 (t x d) $^3J_{Ha-CH_2}$ = 6,2 Hz $^4J_{Ha_Hb}$ = 1,2 Hz

T A B L E A U X

(suite)

N°	Formule	Paramètre RMN
16 (A)		NCH_3 : δ = 2,18 (s) $(CH_2)_2$: δ = 2,46 (s) $=CH_2$: δ = 5,17 (s)
16 (B)		NCH_3 : δ = 2,17 (s) $=CH_a$: δ = 6,07 (t x d) $(CH_2)_2$: $\delta \sim$ 2,3(m) $= CH_b$: δ = 5,77 (t x d) $^3J_{H_a-H_b}$=7,2 Hz $^3J_{H_b-CH_2}$=6,4Hz $^4J_{H_a-CH_2}$=1 Hz
17 (B)		NCH_3 : δ = 2,15 (s) $(CH_2)_2$: $\delta \sim$ 2,28 (m) $CH_3 - C=$: δ = 2,1 (d) $=CH$: δ = 5,45 (t) $^3J_{=CH-CH_2}$ = 6,8 Hz $^4J_{CH_3-C=CH} \sim$ 1-1,2Hz
18 (A)		NCH_3 : δ = 2,21 (s) CH_2N et $=C-CH_2$: $\delta \sim$ 2,3 (m) $CH_2-CH_2-CH_2$: $\delta \sim$ 1,7 (m) $=CH_2$: δ = 5,15 (s)

T A B L E A U XI

Constantes et analyses des amines éthyléniques chlorées

a) Mélange $R_2N(CH_2)_n - C(Cl) = CH - R'$ + $R_2N(CH_2)_n - CH = C(Cl) - R'$

n	$-NR_2$	R'	Formule brute	Eb mm	Analyses				
						C %	H %	N %	Cl %
1	$-NMe_2$	H	$C_5H_{10}N\,Cl$	$119-120_{755}$	calc.	50,21	8,43	11,71	29,65
					tr.	50,10	8,65	11,91	29,41
1	$-N\,Et_2$	H	$C_7H_{14}N\,Cl$	155_{760}	calc.	56,94	9,56	9,49	24,01
					tr.	57,25	9,46	9,37	23,95
1	$-NnPr_2$	H	$C_9H_{18}N\,Cl$	$77-78_{12}$	calc.	61,52	10,33	7,97	20,18
					tr.	61,69	10,32	7,93	20,33
1	$-NnBu_2$	H	$C_{11}H_{22}N\,Cl$	$98-100_{8}$	calc.	64,84	10,88	6,87	17,40
					tr.	64,94	10,71	6,87	17,21
1	$-N$	H	$C_8H_{14}\,N\,Cl$	$85-88_{23}$	calc.	60,18	8,84	8,77	22,21
					tr.	60,00	8,80	8,76	22,09
1	$-N$ O	H	$C_7H_{12}\,N\,Cl\,O$	$101-103_{23}$	calc.	52,01	7,48	8,67	21,94
					tr.	52,11	7,49	8,57	21,66
1	$-N\,Me_2$	C_2H_5	$C_7H_{14}\,N\,Cl$	$60-62_{20}$	calc.	56,94	9,56	9,49	24,01
					tr.	57,30	9,45	9,62	23,45
1	$-N\,Me_2$	$-C(CH_3)_3$	$C_9H_{18}N\,Cl$	$80-81_{22}$	calc.	61,52	10,33	7,97	20,18
					tr.	61,60	10,15	9,56	18,75
1	$-N\,Me_2$	$-Si(CH_3)_3$	$C_8H_{18}N\,Cl\,Si$	$181-7_{765}$	calc.	50,11	9,46	7,30	18,49
					tr.	51,09	9,54	7,52	17,80
1	$-N\,Me_2$		$C_{11}H_{14}N\,Cl$	128_{14}	calc.	67,51	7,21	7,16	18,12
					tr.	66,64	7,26	7,05	17,23

T A B L E A U XI

(suite)

n	- NR_2	R'	Formule brute	Eb_{mm}	ANALYSES				
						C %	H %	N %	Cl %
1	- NMe_2	CH_2OCH_3	$C_7H_{14}N\,Cl\,O$	84_{24}	calc. tr.	51,37 51,32	8,62 8,99	8,56 10,75	21,67 21,47
1	- NMe_2		$C_{10}H_{18}N\,Cl\,O$	$123\text{-}124_{20}$	calc. tr.	58,96 59,39	8,91 8,92	6,87 7,48	17,40 17,23
2	- NMe_2	H	$C_6H_{12}\,N\,Cl$	38_{18}	calc. tr.	53,93 53,94	9,24 9,27	10,48 10,57	26,53 26,46
3	- NMe_2	H	$C_7H_{14}\,N\,Cl$	$60,5\text{-}62,5_{22}$	calc. tr.	56,94 57,94	9,56 9,78	9,49 9,54	24,01 23,18

T A B L E A U XI

(suite)

b) Produits purs $(CH_3)_2$ N - $(CH_2)_n$ - CH = C Cl - CH_3

N°	n	Formule brute	Eb_{mm}	n_D^t	d_4^t	Analyses				
							C %	H %	N %	Cl %
8 (B)	1	C_6H_{12} N Cl	$^{142}760$	$1,4486^{22}$	$0,9397^{22}$	calc.	53,93	9,05	10,48	26,53
						tr.	53,53	9,24	10,50	25,81
17 (B)	2	C_7H_{14} N Cl	$^{60}15$	$1,4531^{22}$	$0,9386^{22}$	calc.	56,94	9,56	9,49	24,01
						tr.	56,67	9,78	9,47	23,89

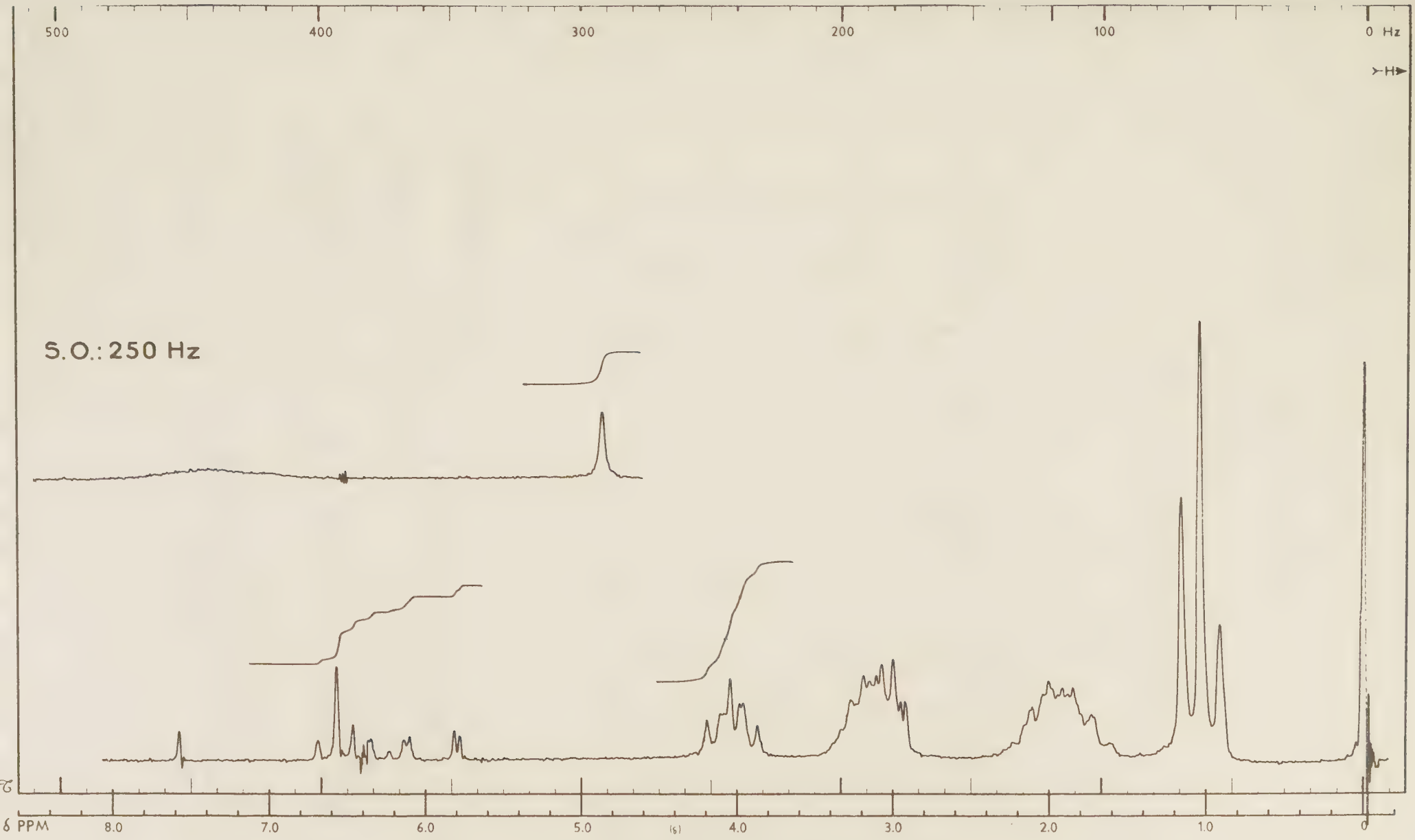
2 - Chauffage au-dessous de 110°C

Cette méthode a été appliquée au seul hydrogénodichlorure 4 b $Pr_2 \overset{+}{N} H - CH_2 - C \equiv CH$, $H Cl_2^-$. Nous avons cherché ainsi à voir dans quelle mesure la température influence la vitesse d'addition de HCl à la triple liaison, et notamment si, en fixant la température au-dessous du seuil auquel l'addition se réalise brutalement, nous observons une décomposition notable de l'ion HCl_2^- avant l'addition. Enfin, nous voulions constater si éventuellement la nature et les proportions relatives des produits formés étaient également fonction de la température.

La technique utilisée est tout à fait semblable à celle signalée précédemment. Le taux d'avancement de l'addition est suivi par des prélèvements périodiques analysés en CPV, après hydrolyse en milieu basique et extraction à l'éther, et le chauffage est maintenu jusqu'à ce que le taux d'avancement soit nettement supérieur à 50 %. Le taux d'addition final est déterminé à la fois par CPV et par RMN sur le mélange d'amines recueilli après évaporation de l'éther.

Durant toute la durée du chauffage, quelle que soit la température fixée, le dégagement gazeux d'acide chlorhydrique est encore moins sensible que lors du chauffage à 110-120°. Le traitement du milieu réactionnel par l'eau, avant le passage en milieu basique, fournit une phase aqueuse très acide (pH 2-3), et l'analyse RMN d'un prélèvement du milieu réactionnel après 20 h de chauffage à 75° C montre très nettement la présence d'une quantité appréciable d'anion HCl_2^- , et prouve ainsi la bonne tenue à la température de cet anion.

Les produits formés sont dans tous les cas les amines éthyléniques $Pr_2 N - CH_2 - C Cl = CH_2$ 4 (A) et $Pr_2 N - CH_2 - CH = CH Cl$ 4 (B) , dont les proportions ne sont guère affectées par ces différentes conditions de chauffage ainsi que le montre le tableau XII, et restent très comparables aux proportions indiquées (35-65) après chauffage à 110 - 120° C (tableau VIII).



Spectre RMN de $(n\ C_3H_7)_2\ \overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH,\ H\ Cl_2^-$ après 20 h de chauffage à 75°C.

T A B L E A U XII

TAUX DE FORMATION DU MELANGE 4 (A) + 4 (B)

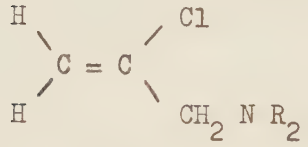
Température °C	Durée (h)	Taux D'addition (%)	Proportions relatives dans le mélange (%)	
			4 (A)	4 (B)
65	24	61	38	62
70	24	69	33	67
75	26,5	73	37	63
80	9	74	35	65
90	5,5	65	36	64
95	6	68	35	65

3 - Méthodes annexes

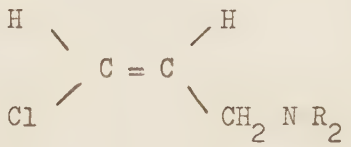
Nous groupons sous cette rubrique deux exemples de réactions effectuées entre les chorhydrates 3 a $Et_2\overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH$, Cl^- ou 4 a $Pr_2\overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH$, Cl^- , et l'hydrogénodichlorure 1 b $\left[(C_2H_5)_3\overset{+}{N}H\right]^+ HCl_2^-$ pris en égale proportions. Ces mélanges respectifs sont chauffés à 90° durant environ 10 h.

Ces conditions réactionnelles permettent tout aussi bien d'effectuer l'addition de HCl à la triple liaison carbone-carbone. Le rendement global

moyen est d'environ 90 %, les produits formés étant les amines de type (A) et (B) :



et



R = Et 3 (A)
R = Pr 4 (A)

R = Et 3 (B)
R = Pr 4 (B)

dont les proportions relatives sont : 3 (A) / 3 (B) = 31/69 et 4 (A)/4 (B) = 35/65.

Ces résultats nous permettent de constater que la présence de l'ion HCl_2^- est la condition nécessaire, et suffisante, pour que se fasse l'addition de HCl à la triple liaison - C ≡ C - , même si cet ion ne peut être apporté par le composé acétylénique comme c'est le cas pour l'amine propargylique 3 dont le chlorhydrate 3a ne conduit pas à l'hydrogénodichlorure 3b (Cf 1ère partie), et que la structure et les proportions relatives des produits formés sont en tous points comparables à ce qu'on obtient par chauffage des hydrogénodichlorures $R_2\overset{+}{N}H - (CH_2)_n - C \equiv C - R' , HCl_2^-$.

C H A P I T R E 2

CHAUFFAGE DES COMPOSES $R_2\overset{+}{N}H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$, $H Cl_2^-$

EN SOLUTION

La nature du solvant pouvant être un des facteurs qui influencent le mécanisme et la stéréochimie de l'addition d'hydracides à la triple liaison carbone-carbone, nous recherchons si celui-ci joue un rôle important dans la réaction que nous étudions :

$$H Cl_2^- + - C \equiv C - \longrightarrow - CH = C Cl - + Cl^- \qquad (I)$$

Ce bilan réactionnel (I) englobe les deux phénomènes principaux suivants :

- le déplacement de l'équilibre :

$$H Cl + Cl^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H Cl_2^- \qquad (II)$$

- le processus d'addition proprement dit à la triple liaison - C ≡ C -.

En fait ces deux phénomènes sont intimement liés, et le déplacement de l'équilibre (II) dépend en particulier très fortement de la nature du substrat acétylénique, selon que ce substrat sera plutôt sensible à une attaque électrophile par l'intermédiaire de H Cl ou à une attaque nucléophile venant de l'ion hydrogénodichlorure $H Cl_2^-$ (plus nucléophile que l'anion chlorure Cl^-).

Pour bien différencier ces deux phénomènes, il faudrait d'abord connaître les conditions de température ou de pression dans lesquelles la composition de l'équilibre (II) serait modifiée, indépendamment de la présence d'un substrat acétylénique susceptible de faire varier cette composition par sa réactivité propre envers les constituants de cet équilibre (II).

Les résultats acquis jusqu'alors ne permettent pas de bien définir l'importance relative de ces deux phénomènes, l'un par rapport à l'autre, puisque les hydrogénodichlorures utilisés $R_2\overset{+}{N}H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$, HCl_2^- comportent une fonction acétylénique ; leur étude séparée sera abordée dans la troisième partie.

L'intervention d'un solvant peut toutefois aider à la compréhension de ce problème, surtout si le solvant stabilise de préférence l'équilibre (II) dans l'un ou l'autre sens, et s'il favorise davantage soit une attaque électrophile soit une attaque nucléophile de la triple liaison carbone-carbone, par solvatation préférentielle de l'une des entités réactives.

Notre but étant principalement d'étudier la contribution de l'anion $H\,Cl_2^-$ dans le processus d'addition de H Cl à la triple liaison $- C \equiv C -$, nous nous plaçons d'abord dans des conditions où la stabilité de cet anion $H\,Cl_2^-$ en milieu dilué est bien établie.

De ce point de vue, il apparaît que les meilleures conditions sont remplies par l'utilisation des solvants dipolaires aprotiques, tels que l'acétonitrile et le nitrobenzène. Les travaux importants de J.F. COETZEE (69) sur les réactions ioniques dans l'acétonitrile montrent en effet que l'équilibre :

$$H\,X + X^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H\,X_2^- \qquad (X = \text{Halogène})$$

est une réaction quasiment totale dans le sens 1, car les ions halogènures X^- sont, dans ce solvant, trop peu stabilisés par manque de solvatation et ont ainsi fortement tendance à se lier par liaison hydrogène avec H X.

La dissolution progressive de $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+\ Cl^-$ dans un milieu acétonitrile -H Cl, comme nous l'avons noté en première partie, alors que ce même chlorhydrate $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+\ Cl^-$ est pratiquement insoluble dans l'acétonitrile pur, rend bien compte de ce phénomène, puisque J. F. COETZEE note encore que dans l'acétonitrile la solubilité des composés ioniques est généralement bonne si ces composés possèdent des anions monovalents, de bonne taille et hautement polarisables.

Une expression quantitative de la stabilité de l'anion HCl_2^- peut être fournie par la valeur de la constante de l'équilibre (II) K_1^2 dans le sens de la formation de $H\ Cl_2^-$. Ainsi trouve-t-on $K_1 = 1{,}6.10^2$ dans l'acétonitrile (69) et $K_1 = 5.10^2$ dans le nitrobenzène (25) à température ambiante, ce qui prouve la grande facilité de formation de l'ion hydrogénodichlorure $H\ Cl_2^-$ dans ces deux milieux. Notons encore que l'ion chlorure Cl^- est apporté par un sel d'ammonium quaternaire $\left[R_4\ N\right]^+\ Cl^-$ lors de l'évaluation de ces deux constantes d'équilibre K_1 .

Nous avons donc retenu ces deux derniers solvants, ainsi que le chloroforme que nous pouvons considérer comme un bon solvant vis-à-vis des composés $R_2N^+H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$, $H\ Cl_2^-$ d'après nos études RMN précédentes.

Un deuxième aspect de cette question est de considérer l'interaction H Cl - solvant. Une étude récente (70) sur les solutions d'hydracides halogénés HX dans divers solvants organiques montre que HCl est très moyennement soluble dans le chloroforme et le nitrobenzène : les solubilités maximum à 20°C sont respectivement 0,04 et 0,08 mole HCl par mole de solvant. Dans les solutions ainsi constituées, on ne constate pas d'association forte entre HCl et le solvant, ainsi que l'avaient déjà remarqué d'autres auteurs (71) par étude infra-rouge dans le cas du chloroforme, et malgré la haute constante diélectrique du nitrobenzène la

solution $C_6H_5NO_2$ - HCl est très faiblement conductrice, montrant que HCl n'y est pratiquement pas ionisé (72).

Le cas de l'acétonitrile est différent, car on sait (73,74) que des réactions sont possibles entre ce solvant et HCl ; elles sont dûes essentiellement au pouvoir légèrement basique du groupement nitrile, et peuvent conduire à des composés tels que $CH_3-C \equiv N^+H$, Cl^- ou $CH_3 - C(Cl) = NH_2^+ Cl^-$.

En fait cette différence de comportement vis-à-vis de HCl pourra nous éclairer sur le mécanisme mis en jeu dans l'addition d'acide chlorhydrique à la triple liaison - C ≡ C - : on peut s'attendre que tout processus impliquant une attaque électrophile de cette liaison multiple soit plus défavorisé et notablement plus lent dans ce solvant que dans le nitrobenzène ou le chloroforme.

Dans toute cette étude, nous avons uniquement utilisé l'hydrogénodichlorure 4 b $Pr_2\overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH$, HCl_2^- , dilué dans tous les cas à une concentration de 1 M/l.

Mode opératoire

0,1 M du composé 4 b fraîchement préparé est dissous dans 1oo ml de solvant (chloroforme, acétonitrile, ou nitrobenzène). Cette solution est chauffée (bain thermostaté) sous agitation dans un tricol équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant muni d'un tube de garde à $CaCl_2$, et d'un thermomètre. Aucun dégagement gazeux notable de HCl n'est observé. La composition du mélange, en fonction du temps est déterminée comme précédemment après hydrolyse en milieu basique et extraction à l'éther.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

T A B L E A U XIII

TAUX DE FORMATION DU MELANGE 4(A) + 4(B)

Solvant	Température (°C)	Durée (h)	Taux global (%) d'addition	Proportions relatives dans le mélange	
				4 (A)	4 (B)
Chloroforme	50	50 h	néglig.	-	-
Acétonitrile	80°	42 h	50 %	36	64
Nitrobenzène	80°	42 h	73 %	31	69
Nitrobenzène	100°	30 h	90 %	33	67

De ces résultats, on peut retenir les éléments suivants :

- ces conditions expérimentales n'entraînent aucune modification ni de la stéréochimie de l'addition ni des proportions respectives des produits formés; ainsi, vraisemblablement, un seul mécanisme réactionnel gouverne la transformation de ces hydrogénodichlorures $R_2\overset{+}{N}H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$, HCl_2^-, qu'ils soient purs ou en solution.

- la vitesse d'addition de H Cl à la triple liaison - C ≡ C - est beaucoup moins rapide, à température égale (voir tableau XII page 69), qu'en l'absence de solvant. Bien que nous n'ayons pas fait d'études cinétiques à diverses concentrations, il semble difficile d'attribuer ce ralentissement uniquement à un effet de dispersion dû à la dissolution des réactifs. De plus, cette vitesse est encore plus faible dans l'acétonitrile que dans le nitrobenzène comme on peut le remarquer par les deux essais effectués à 80°C dans ces milieux.

Cette dernière observation suggère que la triple liaison carbone-carbone subit une attaque électrophile de la part de HCl fourni par

l'anion $H\,Cl_2^-$, et qu'ainsi la première phase de la réaction est le déplacement de l'équilibre (II) :

$$H\,Cl + Cl^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} H\,Cl_2^- \qquad (II)$$

dans le sens 2 sous l'effet de cette attaque électrophile. On constate alors que le substrat acétylénique et le solvant exercent deux effets opposés sur cet équilibre, puisque le solvant stabilise l'anion $H\,Cl_2^-$. Ces deux effets contraires ne peuvent donc que ralentir le processus d'addition, surtout si le milieu réactionnel comporte initialement l'anion $H\,Cl_2^-$, comme c'est le cas ici ; cet effet de ralentissement est encore bien plus sensible dans l'acétonitrile qui vient en concurrence avec le substrat acétylénique pour fixer H Cl.

CHAPITRE 3

METHODE BABAYAN - KHARASCH

Nous appelons ainsi la méthode précédemment utilisée soit par M.S. KHARASCH (22) à partir d'amines tertiaires allyliques, soit par A.T. BABAYAN (21) à partir d'amines tertiaire α- et β-acétyléniques, méthode qui consiste à additionner HCl à la liaison multiple carbone-carbone par fixation de l'hydracide gazeux jusqu'à saturation sur les chlorhydrates d'amines correspondantes à l'état fondu aux environs de 140 - 160°.

Nous avons appliqué ce mode opératoire aux chlorhydrates suivants, en tenant compte pour les conditions réactionnelles de leurs températures de fusion :

$Et_2\overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH\ ,\ Cl^-$ 3a (F = 204°) ; $Pr_2\overset{+}{N}H - CH_2 - C \equiv CH,\ Cl^-$ 4 a (F = 161°) ; $Me_2\overset{+}{N}H - (CH_2)_2 - C \equiv CH,\ Cl^-$ 16 a (F = 149°)

Ce choix nous est suggéré pour les raisons suivantes :

- l'amine propargylique 3 ne conduit pas à température ambiante à l'hydrogénodichlorure 3 b correspondant (Cf 1ère partie)

- A.T. BABAYAN, à partir de l'amine 16 , obtient le seul composé d'addition 16(A) $H_2C = C(Cl)-(CH_2)_2- N\ Me_2$

- l'amine propargylique 4 nous sert en quelque sorte de référence puisque toutes les réactions étudiées jusque là sont réalisables avec cette amine.

Dans les trois cas, nous obtenons le mélange d'amines éthylé-niques de type (A) et (B) mais leurs proportions respectives sont assez nettement

différentes de celles obtenues lors des préparations précédentes.

T A B L E A U XIV

Taux de formation du mélange d'amines éthyléniques (A) + (B)

N°	Amine acétylénique $R_2N-(CH_2)_n- C \equiv CH$	Amines éthyléniques formées $H\diagdown C = C \diagup Cl$ (A) $\diagup (CH_2)_n- NR_2$; $H\diagdown C = C \diagup H$ (B) $\diagup (CH_2)_n- NR_2$			
		Méthode I	Méthode II	Méthode I	Méthode II
3	n = 1, R = Et	31	12	69	88
4	n = 1, R = n-Pr	35	25	65	75
16	n = 2, R = Me	72	72	28	28

Méthode I : addition à partir de l'ion HCl_2^- (Chapitre 1 et 2)

Méthode II : méthode BABAYAN-KHARASCH

Nous remarquons ainsi, à l'opposé de A.T. BABAYAN, que l'amine 16, quelle que soit la méthode utilisée, conduit bien après addition de HCl aux deux amines éthyléniques 16 (A) et 16 (B).

En outre, les variations entre les proportions respectives des amines éthyléniques de type (A) et (B) sont à rapprocher de la constatation suivante : elles sont importantes quand les amines initiales sont des propargylamines (amines 4 et 5) et d'autant plus accentuées que la température à laquelle a lieu la fixation de HCl est plus élevée. Le sens dans lequel ces variations s'effectuent -augmentation du pourcentage de l'amine éthylénique (B) par rapport à celui de l'amine éthylénique (A)- nous permet de penser

qu'elles sont essentiellement liées aux effets inductifs des substituants de la triple liaison - C ≡ C -. En particulier, l'effet inductif - I dû au groupement ammonium $\geq N^{\oplus} - H$ est sans doute d'autant plus fort que la température est plus élevée en raison d'un affaiblissement de l'association ionique cation-anion par liaison hydrogène $\geq N^{\oplus} - H \ldots Cl^{-}$, ainsi qu'on le trouve pour les halogénures d'ammonium quaternaire fondus (75) ; cette augmentation de l'effet inductif - I du groupement $\geq N^{\oplus} - H$ pourra influencer d'autant plus la polarisation de la triple liaison - C ≡ C - qu'un seul groupement - CH_2 - sépare ces deux motifs.

Notons encore que l'identité de structure des amines formées (A) et (B), quel que soit le mode opératoire choisi pour l'addition de HCl, laisse penser à une identité de mécanisme pour ce type d'addition.

Cette méthode "BABAYAN-KHARASCH" n'est toutefois pas applicable à n'importe quelle amine. Nous avons noté que le passage de HCl gazeux vers 160° sur le chlorhydrate $Me_2N\overset{+}{H} - CH_2 - C \equiv C - CH_2O\,Me,\ Cl^{-}$ 13 b entraîne une dégradation importante : on ne récupère que très peu d'un produit dont le spectre RMN ne correspond en rien à celui des produits d'addition attendus 13 (A) ou 13 (B) , mais plutôt a celui d'un amino-alcool chloro-éthylénique tel que $Me_2N\,CH_2 - CH = CCl - CH_2\,OH$ ou $Me_2N - CH_2 - CCl = CH - CH_2\,OH$ (le spectre infra-rouge fait clairement voir une bande attribuable à la fonction alcool). Sans doute, sous l'action de HCl à haute température peut-on envisager la séquence réactionnelle

$$\equiv C - CH_2\,O\,Me \xrightarrow{HCl} \equiv C - CH_2\,Cl$$

le dérivé chloré formé pouvant ensuite conduire à un alcool selon :

$$\equiv C - CH_2\,Cl \xrightarrow{OH^{-}} \equiv C - CH_2\,O\,H$$

C O N C L U S I O N

A l'issue de cette deuxième partie, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

- l'addition de HCl, en milieu non aqueux, à la triple liaison - C ≡ C - d'amines α-, β- et γ-acétyléniques est stéréospécifique trans, et s'arrête au stade éthylénique. De ce point de vue, des résultats tout à fait comparables sont obtenus aussi bien par notre méthode fondée sur l'évolution des hydrogénodichlorures $R_2 \overset{+}{N}H-(CH_2)n - C \equiv C - R'$, HCl_2^- que par la méthode de BABAYAN-KHARASCH, et semblent indiquer que dans les deux cas cette addition procède par le même mécanisme ionique.

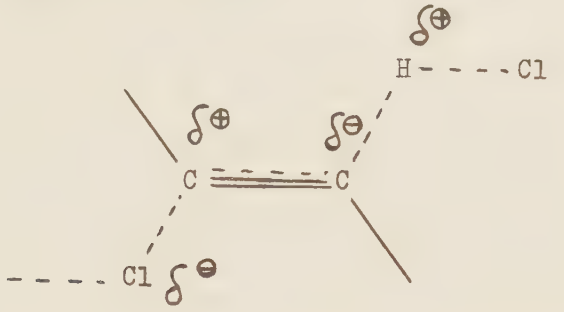
- notre méthode permet d'obtenir les produits d'addition avec de très bons rendements, sans catalyseur, et même si l'anion HCl_2^- ne procède pas de l'amine acétylénique ; les conditions de température, plus douces que dans la méthode de BABAYAN-KHARASCH, limitent les risques de dégradation thermique.

- la régiosélectivité de l'addition est très sensible aux effets inductifs des substituants portés par la triple liaison, notamment dans la série des amines α- acétyléniques.

- l'utilisation de solvants dipolaires aprotiques, notamment l'acétonitrile, ralentit de façon très sensible la vitesse d'addition, mais la structure et les proportions respectives des produits formés ne permettent pas de penser que l'emploi de ces solvants change le mécanisme de l'addition.

La similitude des résultats obtenus quelles que soient les conditions réactionnelles parmi lesquelles la fixation de HCl à haute température selon le procédé de BABAYAN-KHARASCH, nous permettent de proposer que l'addition de HCl procède bien par attaque électrophile de la triple liaison - C ≡ C - ainsi que nous l'envisagions à l'issue du Chapitre 2.

La stéréospécifité observée semble néanmoins exclure la formation d'un carbocation vinylique intermédiaire. Nous proposons plutôt pour rendre compte de cette stéréospécifité, à la suite de R.C.FAHEY et D.J. LEE (16), la formation d'un état de transition intermédiaire où se forment les deux liaisons C - H et C - Cl :



La formation de cet état de transition est en outre favorisée par le pouvoir nucléophile de l'anion conduisant à la liaison C - Cl : ainsi justifie-t-on le rôle activant dans l'acide acétique du chlorure de tétraméthylammonium (l'anion Cl^- de ce sel, dissocié, est plus nucléophile que l'élément Cl de HCl, non ionisé dans l'acide acétique) ou du chlorure mercurique susceptible de former des ions tels que $HgCl_3^-$ et $HgCl_4^=$ dans ce solvant sous l'action de HCl (19). Nous pensons que ce rôle est tenu ici par l'ion hydrogénodichlorure HCl_2^- , sûrement plus nucléophile que Cl^- , et ceci rend compte également de la facilité (absence de catalyseur, conditions douces, bons rendements) avec laquelle nous réalisons ces additions.

TROISIEME PARTIE

ADDITION DE HCl A DIVERS COMPOSES ACETYLENIQUES

A L'AIDE DE L'ANION HCl_2^-

Les études précédentes nous ont montré que l'anion hydrogénodichlorure HCl_2^- est un très bon précurseur à l'addition de HCl à une triple liaison carbone-carbone, quand cette liaison multiple figure dans un composé bifonctionnel comportant en outre une fonction amine tertiaire génératrice de cet anion. Nous abordons dans cette troisième partie une extension de cette réaction à divers composés acétyléniques ne comportant pas de fonction amine ; l'anion HCl_2^- est alors fourni par l'hydrogénodichlorure 1 b $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ , HCl_2^-$.

De la sorte, nous cherchons à vérifier les hypothèses émises dans la deuxième partie sur la réaction globale :

$$HCl_2^- + -C \equiv C- \longrightarrow -CH = C\,Cl- + Cl^-$$

et nous pouvons préciser plusieurs éléments jusque-là trop liés entre eux pour pour être étudiés séparément :

- les conditions de température qui peuvent influer sur la composition de l'équilibre :

$$H\,Cl + Cl^- \rightleftharpoons H\,Cl_2^-$$

- l'importance de l'interaction solvant-soluté en fonction du temps et de la température vis-à-vis de cet hydrogénodichlorure 1 b $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+ \; H\,Cl_2^-$

- l'influence du solvant dans le processus d'addition à la triple liaison - C ≡ C -, selon que le mécanisme procède par une attaque électrophile ou par une attaque nucléophile.

Nous nous sommes volontairement limités à l'emploi de l'hydrogénodichlorure 1 b $\left[(C_2H_5)_3\ NH\right]^+\ HCl_2^-$. D'autres composés analogues sont sans doute utilisables, tels que des sels d'ammonium quaternaire $\left[R_4N\right]^+\ HCl_2^-$; m ais toutes nos études précédentes traitent, soit de $\left[(C_2H_5)_3\ NH\right]^+\ HCl_2^-$, soit de $R_2N^+H - (CH_2)_n - C \equiv C - R'$, HCl_2^- , dont la première partie de cet exposé a bien fait voir l'analogie de structure, notamment au niveau de l'ion HCl_2^- qui devient l'élément central dans l'étude que nous abordons maintenant, alors que dans les composés $\left[R_4\ N\right]^+\ HCl_2^-$ la structure de l'ion HCl_2^- peut être différente selon la nature du cation $\left[R_4\ N\right]^+$ et selon que ces composés sont à l'état dissous ou non. Par ailleurs, ces sels d'ammonium quaternaire sont solides, au contraire de 1 b qui est liquide, et donc plus facile à utiliser comme réactif en l'absence de solvant.

Dans le choix des substrats acétyléniques opposés à l'hydrogénodichlorure 1 b $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+\ HCl_2^-$, outre l'absence de fonction amine nous avons retenu comme critère principal que l'addition de l'hydracide HCl soit bien reconnue comme provenant soit d'une attaque nucléophile, soit d'une attaque électrophile de leur triple liaison - C ≡ C - . C'est pourquoi nous avons choisi l'acétylène dicarboxylate de méthyle d'une part, le phénylacétylène, le phényl - 1 propyne - 1 et le chlorure de propargyle d'autre part ; pour ces trois derniers composés, si l'attaque électrophile ne fait pas de doute, le mécanisme et la stéréochimie de l'addition sont très liés aux conditions réactionnelles puisque les auteurs indiquent une cis-addition prédominante à partir du phényl-1 propyne - 1 (13), et essentiellement une trans-addition à partir du chlorure de propargyle (17).

Les solvants employés sont comme précédemment le choroforme, l'acétonitrile et le nitrobenzène.

1 - Stabilité de $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+\ HCl_2^-$ 1 b

Le chauffage de ce composé 1 b, dilué ou non, nous fournit sur sa stabilité les renseignements suivants :

11 - En l'absence de solvant

0,06 M (10,4 g) de $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+\ HCl_2^-$ chauffé aux environs de 75°C dans un erlenmeyer protégé par un tube de garde à $CaCl_2$ laisse dégager 2g de HCl en dix-huit heures, et se décompose ainsi à peu près totalement pour laisser place au chlorhydrate $\left[(C_2H_5)_3N\,H\right]^+\ Cl^-$.

12 - En milieu dilué

Les essais ont été réalisés sur 100 ml de solution de 1 b dissous à la concentration de 1 M/l dans l'un des trois solvants : chloroforme, acétonitrile, ou nitrobenzène. La solution ainsi obtenue est chauffée sous agitation dans un tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant protégé à la sortie par un tube de garde à $Ca\,Cl_2$.

Pour chacun de ces milieux réactionnels, nous nous plaçons dans les mêmes conditions de température que lors des essais effectués avec $Pr_2N^+H - CH_2 - C \equiv CH,\ HCl_2^-$ (Cf 2ème partie, chapitre 2) , soit : 50°C dans le chloroforme , et 80°C dans l'acétonitrile et dans le nitrobenzène.

La durée totale du chauffage est dans tous les cas de 48 h, et durant cette période des prélèvements du milieu réactionnel sont éffectués de temps en temps et analysés en RMN.

L'analyse de ces spectres RMN montre que l'ion HCl_2^- ne subit aucune dégradation appréciable dans les milieux chloroforme et nitrobenzène : le singulet caractérisant cet ion HCl_2^- conserve la même finesse, son intensité n'est pas modifiée de façon notable, tandis que sa position évolue lentement au cours du temps dans le sens des champs faibles en direction des valeurs limites notées dans la première partie.

Par contre en milieu acétonitrile, on note une modification très nette et assez rapide de ce même signal : peu à peu le singulet s'élargit et se transforme au cours du temps en un signal aplati, comparable par son aspect a celui que fournit le site NH^+ d'un sel d'ammonium ; sa position ne varie pratiquement pas (Voir exemple plus bas). A température ambiante, cette même évolution de la solution CH_3CN - $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+$, HCl_2^- est observable au bout de quelques jours.

Evolution au cours du temps du signal dû à HCl_2^- , provenant d'une solution $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$ - CH_3CN chauffée à 80°C :

a) signal initial ; b) au bout de 6h ; c) au bout de 24h

d) au bout de 48h

On peut raisonnablement penser que ce phénomène traduit une décomposition progressive de l'anion HCl_2^- par rupture de la liaison hydrogène Cl....H - Cl , l'hydracide HCl libéré étant capté par l'acétonitrile. Cette décomposition est facilitée à la fois par la structure très dissymétrique de l'anion HCl_2^- dans ce composé 1 b (Cf résultats RQN, Ière partie) et par le pouvoir basique de l'acétonitrile. Cette interprétation s'accorde bien avec cette autre observation : à partir d'une solution de $\left[(C_2H_5)_4N\right]^+ HCl_2^-$ dans l'acétonitrile, le singulet fourni en RMN par l'ion HCl_2^- reste inchangé six mois après la préparation de la solution, or, on sait que dans ce sel d'ammonium quaternaire $\left[(C_2H_5)_4 N\right]^+ HCl_2^-$ l'anion HCl_2^- possède la structure symétrique (34).

La perte d'acide chlorhydrique, très faible au vu du dégagement gazeux, est difficile à apprécier par le seul examen des spectres RMN. Le milieu réactionnel, traité par une solution de soude en excès après l'arrêt du chauffage et débarrassé par décantation du solvant organique, est dosé en retour par une solution sulfurique : ce dosage fait apparaître que la perte de HCl est la plus importante dans le cas des solutions dans l'acétonitrile et dans le nitrobenzène (solvants dans lesquels la température est la plus élevée), et qu'elle est alors au plus de l'ordre de 15 % (par rapport à la quantité de HCl théoriquement libérable dans la transformation hydrogénodichlorure 1 b ⟶ chlorhydrate 1 a). Toutefois, il est difficile de récupérer entièrement la phase aqueuse basique au cours de la décantation du solvant organique, et ce pourcentage est sans doute plus faible en réalité.

Cette étude de la stabilité à la chaleur de l'hydrogénodichlorure $\left[(C_2H_5)_3 N H\right]^+ HCl_2^-$ 1 b dans différents milieux nous indique que, dans la gamme de températures choisies, l'équilibre

$$HCl + Cl^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} HCl_2^-$$

reste très fortement favorable à la formation de HCl_2^- dans les solvants dipolaires aprotiques. Cependant, la quantité de HCl libéré aux environs de 80°C n'est pas négligeable et ce déplacement de l'équilibre dans le sens 2 est accentué dans l'acétonitrile en raison du pouvoir légèrement basique de ce

solvant. En l'absence de solvant, ce déplacement est évidemment plus rapide, compte-tenu des conditions de température utilisées.

2 - Réaction entre $\left[(C_2H_5)_3 N H\right]^+ HCl_2^-$ et divers substrats acétyléniques.

21 - Mode opératoire général

A 0,1 M de $\left[(C_2H_5)_3 N H\right]^+ HCl_2^-$ fraichement préparé (puis dissous dans 100 ml de chloroforme, acétonitrile ou nitrobenzène pour les études en milieu dilué), on ajoute en une fois 0,1 M de composé acétylénique. On ne note aucun échauffement lors de cette addition, ni de décomposition de l'hydrogénodichlorure 1 b qui, en l'absence de solvant, constitue une phase liquide homogène en présence du composé acétylénique. La solution ainsi obtenue est chauffée sous agitation dans un tricol équipé de la même façon que précédemment. Les conditions particulières de température et de durée du chauffage sont indiquées plus loin en fonction de l'acétylénique employé.

Après l'arrêt du chauffage, le milieu réactionnel refroidi est traité par l'eau, acidifié si besoin jusqu'à pH $\sim$ 2 de façon à entraîner la triéthylamine dans la phase aqueuse, puis extrait à l'éther. Après séchage et évaporation de l'éther, le résidu organique est analysé en CPV et RMN, puis distillé.

Outre les critères retenus plus haut pour le choix des solvants (Cf. IIème partie, chapitre 2) leur emploi dans cette dernière réaction est également conditionné par la possibilité d'en extraire aisément l'acétylénique introduit et les éthyléniques formés. A cet égard, le chloroforme, grâce à son bas point d'ébullition, et l'acétonitrile, en raison de sa grande solubilité dans l'eau, conviennent bien, à la différence du nitrobenzène qui est peu utilisable : son point d'ébullition est trop proche de ceux de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, du phényl-acétylène et du phényl-1 propyne-1, ainsi que de leurs produits d'addition, et exclut son usage dans ces trois cas ; même le chlorure de propargyle et les dihalopropènes qui en sont issus ($Eb_{760} \leqslant 110°C$) ne peuvent être séparés efficacement du nitrobenzène par distillation.

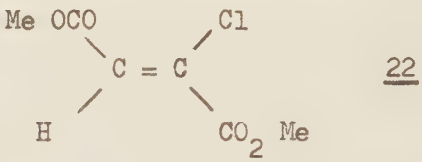
De ce fait, les résultats qui suivent, ont été obtenus selon les trois méthodes suivantes :

- méthode A : sans solvant
- méthode B : milieu chloroforme
- méthode C : milieu acétonitrile.

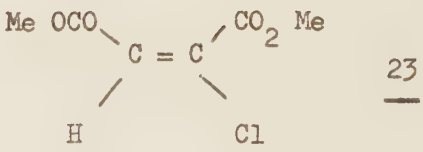
22 - Résultats

221 - A partir de l'acétylène dicarboxylate de méthyle 21 *

Les produits formés sont le chlorofumarate de méthyle 22 et le chloromaléate de méthyle 23, selon la séquence réactionnelle :



22



23

---

* Ainsi que le précise l'annexe I, la numérotation de ces divers produits -acétyléniques et éthyléniques- est la suite de la numérotation utilisée pour les amines précédentes.

L'identification des esters 22 et 23 est tirée sans ambiguité du spectre RMN du mélange correspondant, en accord avec les attributions signalées par ailleurs (76) :

Chlorofumarate 22 :
= CH : δ = 7,10 (s)

Chloromaléate 23 :
= CH : δ = 6,30 (s)

T A B L E A U XVI

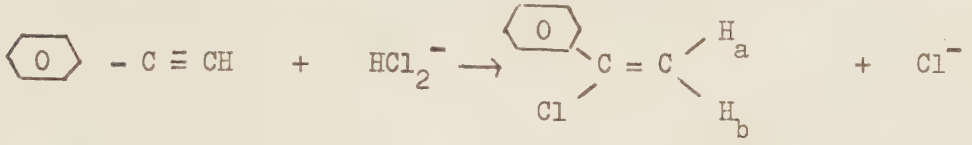
Taux de formation du mélange 22 + 23

N° de l'essai	Méthode	Température (°C)	Durée	Rendt. global de l'addition (%)	Proportions respectives dans le mélange (%)	
					22	23
1	A	80°	-	-	78	22
2	B	50	7	97	75	25
3	C	60	2	86	78	22

NOTA : Lors de l'essai n°1 (Méthode A : sans solvant), la réaction est très violente dès 80°C environ, et quasiment explosive. En raison de la dégradation qui s'ensuit, nous ne pouvons indiquer le rendement global de l'addition.

222 - A partir de phénylacétylène 24

On obtient uniquement l' α-chloro styrène 25, d'après la réaction :



25

Les constantes physiques que nous relevons pour le dérivé 25 sont en bon accord avec celles de la littérature :

Eb_{16} = 73 Litt. (77) : Eb_{9} = 64

n_D^{22} = 1,5595

Paramètre RMN :

: $\delta \sim$ 7,3 (m) ; Ha : δ = 5,67 (d) ; H_b : δ = 5,45 (d) ; ^2J = 1,8 Hz

L'attribution des signaux fournis par les protons H_a et H_b est fondée sur l'effet de déblindage provoqué par un groupement phényle plus important vis-à-vis d'un proton oléfinique situé en position β-cis que vis-à-vis d'un proton oléfinique situé en position β-trans ; cet effet a été remarqué à plusieurs reprises et est une caractéristique des enchainements de type styrène (78, 79, 80).

T A B L E A U XVII

Taux de formation de 25

N° de l'essai	Méthode	Température (°C)	Durée (h)	Rendt. (%)
4	A	70	19	73
5	B	50	26	50
6	C	80	51,5	68

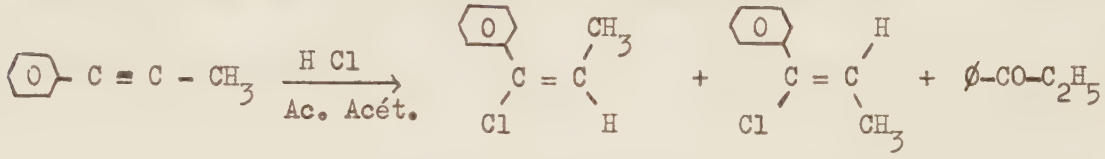
223 - A partir du phényl-1 propyne-1 26

On obtient le phényl-1 chloro-1 propène-1 27 et le phényl-1 chloro-2 propène-1 28, dont les paramètres RMN respectifs sont les suivants :

27 : = CH : δ = 6,03 (q)
CH_3 : δ = 1,87 (d)
⟨0⟩- : $\delta \sim 7,2$ (m)
^3J = 6,8 Hz

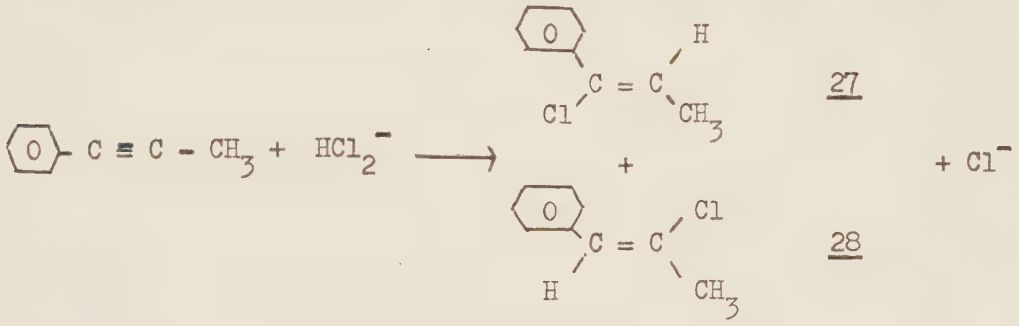
28 : = CH : δ = 6,3 (s large)
CH_3 : δ = 2,17 (d)
⟨0⟩- : $\delta \sim 7,4$ (m)
^4J = 1,4 Hz

Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus par R.C. FAHEY et D.J. LEE (13) qui observent la réaction suivante en milieu acétique, catalysée (ou non) par le chlorure de tétraméthylammonium :



Prop. resp.	73	15	12

Les paramètres RMN que ces auteurs rapportent pour le phényl-1 chloro-1 propène-1 de configuration (Z), sont en tous points comparables à ceux que nous notons pour le composé 27 ; de plus, la mesure du déplacement chimique relatif au proton oléfinique dans ces deux composés 27 et 28, concorde bien avec le calcul tiré de la relation de C. PASCUAL (67) sur la base d'une configuration éthylénique (Z). Nous proposons donc le bilan réactionnel :



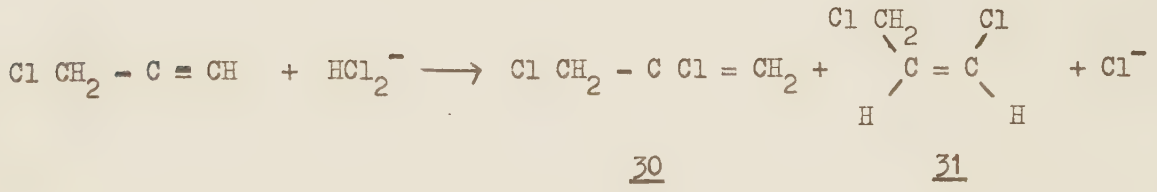
T A B L E A U XVIII

Taux de formation du mélange 27 + 28

N° de l'essai	Méthode	Température (°C)	Durée (h)	Rendt. global de l'addition (%)	Proportions respectives dans le mélange (%)	
					27	28
7	A	65	27	65	56	44
8	B	50	115	33	56	44

224 - A partir du chlorure de propargyle 29

Les produits formés sont le dichloro-1,2 propène-2 30 et le dichloro-1,3 propène cis 31, leur identification ne posant aucun problème puisque les spectres RMN des dihalopropènes ont été étudiés en détail (64,65) :



30 31

T A B L E A U XIX

Taux de formation du mélange 30 + 31

N° de l'essai	Méthode	Tempér. (°C)	Durée (h)	Rendt. global de l'addition	Proportions respectives dans le mélange (%)	
					30	31
9	A	55°	72	~ 25	75	25
10	B	50°	100	néglig.	-	-

La faible réactivité du chlorure de propargyle, déjà signalée par d'autres auteurs (19), nous oblige à maintenir le chauffage du milieu réactionnel pendant longtemps ; de ce fait, le rendement global de l'addition est défini avec une précision moyenne car on ne peut empêcher une perte sensible de chlorure de propargyle en raison de sa grande volatilité.

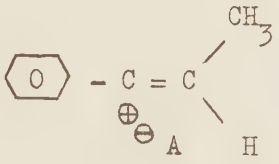
3 - Conclusions

Les divers essais réalisés dans le cadre de cette troisième partie confirment bien les hypothèse émises à l'issue de l'étude effectuée plus haut sur les amines tertiaires acétyléniques et leurs dérivés : chlorhydrates et hydrogénodichlorures.

Il est en particulier manifeste qu'un mécanisme différent de celui signalé jusque-là intervient lors de l'addition de HCl à l'acétylène dicarboxylate de méthyle : cet ester est le seul composé, parmi les dérivés acétyléniques étudiés dans ce travail, qui donne lieu à une addition non-stéréospécifique : trans-addition majoritaire accompagnée de cis-addition. Sans que l'on puisse bien définir le mécanisme qui intervient alors, une attaque nucléophile de la triple liaison, déjà admise dans d'autres conditions réactionnelles (voir Introduction page 2) est à retenir ici sous l'effet de l'ion HCl_2^- ; à cet égard, la comparaison entre les essais n^{os} 3 et 6 effectués en milieu acétonitrile sur l'acétylène dicarbonxylate de méthyle d'une part et le phénylacétylène d'autre part, est significative : la vitesse d'addition est bien supérieure dans le cas de cet ester, alors que l'on reconnait par ailleurs que l'acétonitrile, par son pouvoir légèrement basique, produit un effet de ralentissement sur la réaction d'addition quand elle est initiée par une attaque électrophile.

Tous les autres substrats acétyléniques, dont la triple liaison - C ≡ C - n'est pas activée par des groupements électroattracteurs et qui ainsi se prêtent bien à une attaque électrophile, conduisent sous l'action de HCl_2^- à des produits d'addition chloro-éthyléniques dont la structure prouve qu'ils proviennent d'une trans-addition pure. On doit plus particulièrement noter le cas du phényl-1 propyne-1. Les résultats rapportés sur ce composé par R.C. FAHEY et D.J. LEE (13) et les nôtres, sont une nouvelle preuve que l'addition ionique d'un hydracide à une triple liaison carbone-

carbone, après attaque électrophile de cette liaison multiple, peut procéder par plusieurs mécanismes. Si la formation d'une paire d'ions carbocation vinylique-anion:

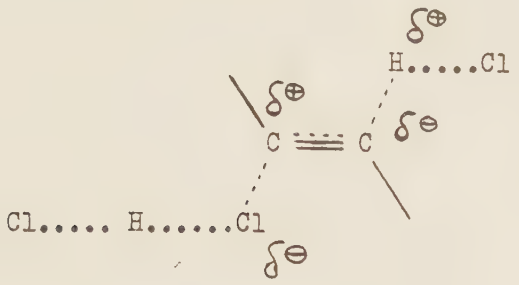


peut expliquer la formation prépondérante de cis-addition que ces auteurs observent en milieu acétique, il est à peu près exclu que cet anion A^- soit l'ion hydrogénodichlorure HCl_2^- ainsi qu'ils l'envisageaient dans leurs premières conclusions. Le rôle activant joué par le chlorure de tétraméthylammonium dans ce processus, sans rien changer à la stéréochimie observée, les a ensuite incité à reconsidérer cette hypothèse, et à envisager que l'ion A^- est l'ion chlorure Cl^-. Les résultats que nous obtenons à partir du composé 1 b $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+ HCl_2^-$ ne peuvent également que renforcer cette dernière assertion. En outre, il faudrait être sûr de l'existence et de la nature de l'ion HCl_2^- en milieu acétique. Nos études en cours dans ce domaine montrent que, si le composé 1 b $\left[(C_2H_5)_3\ N\ H\right]^+ HCl^-$ se dissout bien dans l'acide acétique, le singulet attribuable à l'ion HCl_2^- dans la région de 8.10^{-6} et au-delà disparaît totalement dans le spectre RMN d'une telle solution; on trouve alors un singulet, valant un proton, pour lequel $\delta = 3{,}17 \cdot 10^{-6}$. On ne peut encore dire à quelle espèce chimique attribuer ce signal, mais il paraît clair qu'il s'agit d'un système totalement différent de ceux que nous avons étudiés jusqu'à présent.

Tous les résultats acquis dans cette étude s'accordent finalement pour que l'on reprenne l'hypothèse suggérée à l'issue de la deuxième partie : un substrat acétylénique sensible à une attaque électrophile, mis en présence d'un hydrogénodichlorure du type $BH^+\ HCl_2^-$, a d'abord tendance à fixer l'acide chlorydrique que peut libérer l'équilibre :

$$HCl + Cl^- \rightleftharpoons HCl_2^-$$

Le complexe ainsi formé entre l'acétylénique et HCl, dont nous ignorons la structure, peut alors être attaqué rapidement par l'ion HCl_2^- fortement nucléophile, et conduire à un état de transition que l'on peut représenter au mieux par :



Cette proposition rend bien compte de la stéréochimie observée, et de la relative facilité avec laquelle ces diverses réactions d'addition ont été effectuées.

CONCLUSIONS GENERALES

Notre travail se proposait d'apporter en premier lieu une contribution à la réaction d'addition de HCl à la triple liaison carbone-carbone d'amines tertiaires α-, β- et γ-acétyléniques. La méthode utilisée est totalement originale et nous permet d'abord d'isoler un complexe intermédiaire "1 Amine, 2 HCl" dont la nature n'était pas connue ; nous avons ainsi élargi le thème initial et notre travail trouve sa justification par un apport important dans les domaines suivants :

1 - Les complexes "1 Amine, 2 HCl" s'obtiennent facilement, que l'amine initiale soit acétylénique ou saturée comme la triéthylamine. Nous montrons en étudiant ces composés par plusieurs techniques spectroscopiques : résonance quadripolaire nucléaire de ^{35}Cl, résonance magnétique nucléaire de ^{1}H et infra-rouge, qu'il s'agit d'hydrogénodichlorures d'ammonium $\left[\geq N - H\right]^+ HCl_2^-$ dans lesquels la structure dissymétrique de l'anion HCl_2^- est favorisée par une interaction forte du type liaison hydrogène entre le cation $\left[\geq N - H\right]^+$ et l'anion HCl_2^- .

Ces résultats suggèrent par ailleurs que la formation et la structure de l'anion HCl_2^- sont très fortement influencées par la nature du cation auquel il est associé. Il serait ainsi très intéressant de rechercher les raisons qui empêchent sa formation à partir de la N,N-diéthylpropargylamine, ainsi que d'étudier si en partant d'amines primaires et secondaires on pourrait obtenir des composés du type $\left[-NH_3\right]^+ HCl_2^-$ et $\left[\geq NH_2\right]^+ HCl_2^-$. L'examen de ce problème se justifie par l'importance que revêt la nature de cet ion hydrogénodichlorure HCl_2^- , qui est facile à détecter en RQN et en RMN et qui constitue l'un des motifs les plus simples pour une meilleure connaissance de la liaison hydrogène. Notons encore que ce phénomène d'homoconjugaison

donnant lieu à des anions de ce type HA_2^- n'est pas limité aux acides inorganiques et est également observable à partir d'acides carboxyliques (A = R C O O) (38,81, 82).

2 - L'anion HCl_2^- se révèle un très bon agent de l'addition de HCl à une liaison triple carbone-carbone. Nous montrons en effet que :

a) la réaction d'addition de HCl à la triple liaison des amines α-, β- et γ-acétyléniques se réalise aisément par simple chauffage à température modérée des hydrogénodichlorures d'ammonium correspondants; les amines chloro-éthyléniques qui en résultent sont obtenues avec de très bons rendements.

b) ce type d'addition de HCl peut être étendu aux dérivés acétyléniques ne comportant pas de fonction amine ; il suffit de leur opposer un hydrogénodichlorure provenant par exemple d'une amine saturée, tel que $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+\ HCl_2^-$. De manière générale, cette méthode d'addition permet de s'arrêter au stade éthylénique.

c) l'addition est stéréospécifique trans dans tous les cas où une attaque électrophile de la triple liaison est envisageable, l'intervention d'un solvant dipolaire aprotique ne modifiant pas ces résultats.

De ce travail qui concerne l'utilisation de l'anion HCl_2^- comme entité réactive - et à notre connaissance il s'agit de la première tentative réalisée dans ce sens - nous retenons que la nature ambivalente de cet anion HCl_2^- : soit nucléophile, soit électrophile potentiel par libération de HCl selon l'équilibre :

$$HCl \;+\; Cl^- \rightleftharpoons HCl_2^-$$

facilite grandement le processus d'addition de HCl à une triple liaison carbone-carbone. Cette méthode peut ainsi ouvrir une voie intéressante pour préparer dans des conditions douces des chlorures vinyliques de configuration (Z).

Les enseignements que nous tirons de cette étude incitent enfin à exploiter davantage les propriétés chimiques de l'anion HCl_2^-. A cet égard, il sera notamment intéressant d'étudier le comportement d'autres hydrogénodichlorures que $\left[(C_2H_5)_3\,N\,H\right]^+\ HCl_2^-$ dans d'autres solvants que ceux que nous avons employés ici. Nous souhaitons ainsi continuer d'approfondir en particulier ce problème de l'addition d'un hydracide tel que HCl à une triple liaison carbone-carbone.

B I B L I O G R A P H I E

1 - E. WINTERFELDT
in "Ionic additions to acetylenes" from "Chemistry of acetylenes"
Edit. H.G. Viehe, M. Dekker, New-York, 1969, p. 267

2 - E.A. SHILOV et A.E. SHILOV
a) Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1953, 91, 873
b) Ukr. Khim. Zh., 1954, 20, 279

3 - G.F. DVORKO et E.A. SHILOV
a) Ukr. Khim. Zh., 1962, 28, 626 ; b) ibid., 1962, 28, 1073 -
c) ibid., 1963, 29, 73 - d) ibid., 1963, 29 , 165
e) ibid., 1963, 29, 1188

4 - G.F. DVORKO et T.F. KARPENKO
Ukr. Khim. Zh., 1965, 31 , 75

5 - G.F. DVORKO et D.F. MIRONOVA
Ukr. Khim. Zh., 1965, 31, 195

6 - G.F. DVORKO et E.A. SHILOV
Kinetika i Katakiz, 1965, 6 , 37

7 - G.F. DVORKO, T.F. KARPENKO et E.A. SHILOV
Kinetika i Kataliz, 1965, 6 , 809

8 - K. BOWDEN et M.J. PRICE
J. Chem. Soc. (B), 1970, 1466

9 - R. FRIEDRICH
Ann., 1883, 219, 320 et 368

10 - A. MICHAEL et G. BROWN
Ber., 1887, 20, 550

11 - A. MICHAEL
J. Prakt. Chem., 1895, 52, 289

12 - A. MICHAEL
J. Org. Chem., 1939, 4, 128

13 - R.C. FAHEY et D.J. LEE
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5555

14 - K. GRIESBAUM, W. NAEGELE et G.G. WANLESS
J. Amer. Chem. Soc.,1965, 87, 3151

15 - R. MARONI, G. MELLONI et G. MODENA
Chem. Comm., 1972, 857

16 - R.C. FAHEY et D.J. LEE
a) J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2780
b) ibid, 1968, 90, 2124

17 - W. KIRMSE et M. KAPPS
Chem. Ber., 1966, 99, 2869

18 - Brevet allemand BASF Ger 1074567
Chem. Abstr., 1961, 55, 12295a

19 - R. GELIN et D. PIGASSE
Bull. Soc. Chim., 1971, 1840

20 - H.G. VIEHE
in "Ynamines" from "Chemistry of acetylenes",
M. Dekker, New York, 1969, p. 861

21 - A.T. BABAYAN, A.A. GRIGORYAN et G.T. MARTIROSYAN
J. Gen. Chem. SSSR (Tr. in English), 1959, 29, 390

22 - M. S. KHARASCH et C.F. FUCHS
J. Org. Chem., 1944, 9, 159

23 - D. MC INTOSH et B. STEEL
a) Proc. Roy. Soc., 1904, 73, 450
b) ibid., 1905, 74, 320

24 - F. KAUFLER et E. KUNZ
Ber., 1909, 42, 385 et 2482

25 - H.F. HERBRANDSON, R.T. DICKERSON Jr. et J. WEINSTEIN
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 4046

26 - T.C. WADDINGTON
J. Chem. Soc., 1958, 1708

27 - D.G. TUCK et E.J. WOODHOUSE
Proc. Chem. Soc., 1963, 53

28 - T.C. WADDINGTON et J.A. WHITE
J. Chem. Soc., 1963, 2701

29 - D.H. MC. DANIEL et R.E. VALLEE
Inorg. Chem., 1963, 2, 197

30 - J.A. SALTHOUSE et T.C. WADDINGTON
J. Chem. Soc., 1964, 4664

31 - J.C. EVANS et G.-Y. S. LO
J. Phys. Chem., 1966, 70, 11

32 - LE ROY W. SCHROEDER
J. Chem. Phys., 1970, 52, 1972

33 - G.C. STIRLING, C.J. LUDMAN et T.C. WADDINGTON
J. Chem. Phys., 1970, 52, 2730

34 - C.J. LUDMAN, T.C. WADDINGTON, J.A. SALTHOUSE, R.J. LYNCH et J.A.S. SMITH
Chem. Comm., 1970, 405

35 - J.C. EVANS et G.-Y. S. LO
a) J. Phys. Chem., 1966, 70,2702
b) ibid., 1967, 71, 3697

36 - T.E. HAAS et S.M. WELSH
J. Phys. Chem., 1971, 71, 3363

37 - J.S. MARTIN et F.Y. FUJIWARA
Can. J. Chem., 1971, 49, 3071

38 - D.G. TUCK
Prog. Inorg. Chem., 1968, 9, 161

39 - M. VAN DEN AKKER et F. JELLINEK
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 275

40 - R.L. COOPER et M. L. H. GREEN
J. Chem. Soc. (A), 1967, 1155

41 - Y. POCKER
J. Chem. Soc., 1960, 1292

42 - J. COUSSEAU, L. GOUIN, L.V. JONES, G. JUGIE et J.A.S. SMITH
J. Chem. Soc., Faraday II, 1973 (sous presse)

43 - J.A.S. SMITH
J. Chem. Ed., 1971, 48 (1), 39 ; 48 (2), A 77 ; 48 (3), A 147 ; 48 (4), A 243

44 - J.A.S. SMITH
in "Advances in Nuclear quadrupole resonance"
Heyden, London, 1973

45 - a) E.P. MARRAM et J.L. RAGLE
J. Chem. Phys., 1964, 41, 3546

b) H. OKUMA, N. NAKAMURA et H. CHIHARA
J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 452

46 - F. GENET
Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist., 1965, 88, 463

47 - J. LINDGREN et I. OLOVSSON
Acta Cryst., 1968, B 24, 549

48 - A.A. LIPOVSKII et S.A. NIKITINA
Zh. Neorgan. Khim., 1965, 10, 176
Chem. Abstr., 1965 , 62, 9939e

49 - A.A. LIPOVSKII
Tr. Komis. po spektroskopii, Akad. Nauk SSSR 1964, 1, 204
Chem. Abstr., 1966, 64, 9551c

50 - J.C.N. MA et E.W. WARNHOFF
Can. J. Chem., 1965, 43, 1849

51 - W.F. REYNOLDS et T. SCHAEFER
Can. J. Chem., 1963, 41, 2339

52 - G. FRAENKEL et J.P. KIM
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4203

53 - K. NAKANISHI
in "Infrared absorption spectroscopy"
Holden-Day , San-Francisco, 1964

54 - J. COUSSEAU et L. GOUIN
C. R. Acad. Sci., 1973, 277 (série C), 351

55 - J. H. BIEL
Brevet britannique
Chem. Abstr., 1961, 55, 6497g

56 - L. BRANDSMA
in "Preparative acetylenic chemistry"
Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 161

57 - V. WOLF
Ann., 1955, 592, 222

58 - I. MARSZAK, J.P. GUERMONT et R. EPSZTEIN
Mêm. Serv. Chim. Etat, 1951, 36, 301

59 - R. MORNET et L. GOUIN
Bull. Soc. Chim., (à paraître)

60 - W.L. COLLIER et R.S. MACOMBER
J. Org. Chem., 1973, 38 (7), 1367

61 - R.L. SALVADOR et D. SIMON
Can. J. Chem., 1966, 44, 2570

62 - K.N. CAMPBELL, F.C. FATORA Jr. et B.K. CAMPBELL
J. Org. Chem., 1952, 17, 1141

63 - I. MARSZAK et R. EPSZTEIN
Bull. Soc. Chim., 1952, 441

64 - A.D. COHEN et N. SHEPPARD
Proc. Roy. Soc., 1959, 252 A, 488

65 - F.S. MORTIMER
J. Molecular Spectro., 1959, 3, 335

66 - G.J. MARTIN et N. NAULET
Bull. Soc. Chim., 1970, 4001

67 - A.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON et S. STERNHELL
Tetrahedron, 1969, 25, 691

68 - C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK
Ann. Chim., 1970, 5 (3), 163

69 - J.F. COETZEE
Prog. Phys. Org. Chem., 1967, 4, 45

70 - W. AHMED, W. GERRARD et V.K. MALAKDAR
J. Appl. Chem., 1970, 20 (4), 109

71 - M. L. JOSIEN et G. SOURISSEAU
Bull. Soc. Chim., 1955, 178

72 - G.J. JANZ et S.S. DANYLUK
Chem. Revs., 1960, 20, 209

73 - G.J. JANZ et S.S. DANYLUK
J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3850

74 - G. SIMCHEN et G. ENTENMANN
Angew. Chem. internat. Edit., 1973, 12 (2), 119

75 - J.E. GORDON et P. VARUGHESE
Chem. Comm., 1971, 1160

76 - M. BRINK et E. LARSSON
Acta Univ. Lund, Sect. 2, 1967, n° 23

77 - Y. VO-QUANG
Ann. Chim., 1962, 7, 785

78 - L.M. JACKMAN et R.H. WILEY
J. Chem. Soc., 1960, 2881

79 - M. BARBIEUX, N. DEFAY, J. PECHER et R.H. MARTIN
Bull. Soc. Chim. Belges, 1964, 73, 716

80 - G.H. SCHMID et M. HEINOLA
J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3466

81 - R.G. JONES et J.R. DYER
J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95 (8), 2465

82 - Z. PAWLAK
Rocz. Chem., 1972, 46 (11), 2069

A N N E X E I

Numérotation des produits

1 - La triéthylamine est notée 1, et les amines acétyléniques sont numérotées à la suite de 2 à 18. Ces numéros sont suivis de la lettre "a" pour désigner leurs chlorhydrates et de la lettre "b" pour désigner leurs hydrogénodichlorures, exemple :

$(C_2H_5)_3N$: 1 ; $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ Cl^-$: 1 a ; $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ HCl_2^-$: 1 b

2 - Les amines chloro-éthyléniques, sont désignées par le numéro de l'amine acétylénique dont elles dérivent, suivi de (A) ou (B) selon que l'atome de chlore est situé sur le carbone sp^2 le plus proche ou le plus éloigné de la fonction amine, exemple :

$Et_2N - CH_2 - C \equiv C\ CH$; $Et_2N - CH_2 - C\ Cl = CH_2$; $Et_2N - CH_2 - CH = CHCl$

2 2 (A) 2 (B)

3 - Les autres produits, acétyléniques et éthyléniques, sont désignés par un numéro simple, à compter de 19 ; la progression suit l'ordre dans lequel ils apparaissent dans ce texte.

A N N E X E II

Spectres et Analyses

- Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C N R S à THIAIS.

- Les spectres infra-rouge, effectués en général à partir de films de produits purs, ont été enregistrés sur un appareil BECKMAN IR 5A.

- Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (Ecole Supérieure d'Agriculture), à partir de solutions des produits soit dans le tétrachlorure de carbone (cas général), soit dans le deutéro-chloroforme ; les concentrations sont environ de 25 % en volume. Les déplacements chimiques sont repérés par rapport au TMS pris en référence interne, et les spectres sont interprétés au premier ordre.

- Les expériences de chromatographie en phase vapeur ont été effectuées :

a) Pour la CPV analytique : à l'aide d'un appareil CARLO ERBA Fractovap G I 450, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (gaz vecteur: Azote)

Colonnes : Chromosorb W imprègné de Carbowax ou de mélange Carbowax-Potasse à 8 % pour l'analyse des amines.

Chromosorb W imprégné de SE 30 pour l'analyse des acétyléniques et éthyléniques étudiés dans la troisième partie.

b) Pour la CPV préparative : à l'aide d'un appareil AEROGRAPH Autoprep 705 (Equipe de Recherches du C N R S N° 14) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (gaz vecteur : Azote)

Colonne : Chromosorb W imprégné de Carbowax.

- Analyse des chromatogrammes (CPV analytique) :

Les proportions respectives en dérivés chloro-éthyléniques formés sont déduites du rapport des aires des pics correspondants.

De même le taux global d'addition est tiré du rapport $S_A / S_A + S_E$, S_A représentant l'aire de l'acétylénique initial restant et S_E l'ensemble des aires des éthyléniques formés.

Les chiffres ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux que l'on peut tirer des spectres RMN de ces mêmes mélanges.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : PHYSIQUE

NOM : Monsieur COUSSEAU

Prénoms : Jack

né le 29 Mars 1943 à Angers Dépt : Maine et Loire

1ère THESE : " Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des amines tertiaires: formation et structure d'hydrogénodichlorures d'ammonium du type $(\rightarrow N\text{-}H)^+$, HCl_2^- : contribution de l'Ion HCl_2^- à l'addition de HCl à la triple liaison acétylénique $-C \equiv C-$.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.NORMANT

EXAMINATEURS.MM.MAITTE
MARTIN
GOUIN
SMITH.J.A.S.

Vu et Approuvé

PARIS, le 21Janvier 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI